UNIVERSITÉ DE CAEN FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Naturelles

PAR

René STRAUSS

1re THÈSE : **Contribution à l'étude des constituants calciques des végétaux**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté**

---

présentées et soutenues le 23 février 1962

JURY

Mme WALTER LEVY ... *Présidente*

MM. PITOT ..... } *Examinateurs*
BINET .....

NANCY
IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage
1962

UNIVERSITÉ DE CAEN FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Naturelles

PAR

René STRAUSS

1re THÈSE : **Contribution à l'étude des constituants calciques des végétaux**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté**

---

présentées et soutenues le 23 février 1962

JURY

Mme WALTER LEVY ... *Présidente*

MM. PITOT ..... } *Examinateurs*
BINET ..... }

NANCY
IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage
1962

2723/63

UNIVERSITÉ DE CAEN. FACULTÉ DES SCIENCES

Année scolaire 1961-1962

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
Mme	WALTER LEVY	Professeur (Chimie minérale)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	REY	Professeur (Zoologie)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
	BINET	Professeur (Botanique)
	ROMANET	Professeur (Chimie)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	RYBAK	Maître de conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de conférences (Physique)
	NATAF	Maître de conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de conférences (Physique)
	GAULT	Maître de conférences (Chimie)
Mlle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
M.	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de conférences (Physique)
MM.	DOGUET	Maître de conférences (Biologie Végétale)
	BENOIT	Maître de conférences (Physique)
	BOK	Maître de conférences (Physique appliquée)
	DESCHANVRES	Maître de conférences (Chimie)
Mme	BLANCHETON	Chargée d'Enseignement (Mathématiques)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A la mémoire de ma Mère

A Madame L. Walter Lévy

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen

en témoignage de profonde gratitude.

Les recherches, dont nous nous proposons d'exposer les résultats, reposent essentiellement sur l'emploi de méthodes fréquemment usitées en Chimie minérale, appliquées à l'analyse de quelques constituants minéraux des végétaux. L'extension donnée à ce sujet nous a amené à faire une incursion dans différents domaines scientifiques. Au seuil de cette étude, nous nous faisons un devoir de rendre hommage à ceux qui nous ont apporté leur précieux concours.

Le travail expérimental a été en majeure partie accompli dans le laboratoire de Mme L. WALTER LÉVY, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, qui a assumé la direction de cette thèse. Nous avons bénéficié de sa très grande compétence et de son inlassable dévouement. Que Mme WALTER LÉVY veuille bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre respectueuse gratitude. Avant la reconstruction de l'Université de Caen, les installations de rayons X se trouvaient provisoirement au laboratoire de Chimie C de la Sorbonne, alors dirigé par le Professeur Paul JOB, c'est avec tristesse que nous évoquons la mémoire de ce Maître qui nous accueillit avec tant de simplicité et de bienveillance.

Nous remercions vivement M. A. PITOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, qui a bien voulu s'intéresser à nos travaux et nous a prodigué d'utiles conseils, ainsi que M. P. BINET, Professeur à cette Faculté, qui nous a fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Nous les prions d'agréer nos sentiments reconnaissants pour l'appui bienveillant que nous avons trouvé auprès d'eux.

Nous tenons également à exprimer notre gratitude à Mme P. LEMOINE, qui, pour la détermination des Algues calcaires, nous a apporté la caution de son autorité.

Nos recherches biogéographiques ont été facilitées grâce à la compétence de notre ami, M. R. Frécaut, Assistant à la Faculté des Lettres et des Sciences humaines de Nancy avec qui nous avons collaboré; à diverses reprises, nous avons pu apprécier son dévouement.

Nous avons été reçu très cordialement dans plusieurs laboratoires du Muséum National d'Histoire Naturelle, où divers échantillons ont complaisamment été mis à notre disposition. Nous remercions M. P. Bourrelly, Sous-Directeur du Laboratoire de Cryptogamie, M. R. Lami, Directeur-adjoint du Laboratoire Maritime de Dinard, et M. Denizot, Assistant au Muséum, de leur bienveillante sympathie et de l'aide qu'ils nous ont apportée.

A l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy, MM. J. Fabriès et J.-M. Hammeurt, Chefs de Travaux, ont bien voulu nous conseiller dans l'interprétation de lames minces, réalisées dans les ateliers de cet établissement.

Nous ne saurions oublier, non plus, Mme Tardieu-Blot, Sous-Directeur au Muséum (Laboratoire de Phanérogamie), qui nous a communiqué d'utiles renseignements concernant les Equisétacées ainsi que M. L. Deblock, Professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie de Lille, lui aussi spécialiste de ces Ptéridophytes.

Un aimable accueil nous fut réservé à l'Institut Océanographique de Monaco, au laboratoire de Palma de Majorque (Institut espagnol d'Océanographie) où nous avons pu consulter d'intéressants documents ainsi qu'à l'Institut géophysique de l'Université de Gênes.

A tous ceux qui nous ont apporté leur aide, nous adressons nos sincères remerciements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

CONSTITUANTS CALCIQUES DES VÉGÉTAUX

INTRODUCTION

La présence, dans les végétaux, de sels de calcium est connue de date très lointaine; la plupart d'entre eux se trouvent à l'état dissous, les autres, sous forme de cristaux ont été anciennement observés, pour la première fois peut-être par MALPIGHI [51], lorsqu'il décrit, dans la feuille d'*Opuntia,* « des corps blanchâtres, constitués d'une substance assez solide et hérissés d'appendices anguleux ». Depuis, botanistes, physiologistes, minéralogistes et chimistes n'ont cessé de s'y intéresser.

Une étude d'ensemble des substances cristallisées n'a pas été tentée, elle engloberait une série de phénomènes différents se déroulant dans les diverses classes du règne végétal et poserait toute une série de problèmes relevant des disciplines les plus diverses. A ce travail d'encyclopédiste, nous avons préféré une étude plus limitée, ayant trait aux principaux constituants cristallisés existant dans les végétaux, nous limitant pour chacun d'eux au groupe botanique le plus typique, ce qui nous a parfois conduit à envisager certains problèmes qui débordent le cadre d'une étude minéralogique et chimique. Nous avons tenu le plus grand compte des données fournies par la systématique dont on ne s'est peut-être pas toujours suffisamment préoccupé lorsqu'on a abordé, dans le passé, une étude de chimie végétale.

De toutes ces substances, les plus répandues sont constituées par des sels organiques de calcium dont la nature

N.B. Les chiffres entre crochets renvoient aux références bibliographiques.

chimique a été reconnue de longue date mais dont le rôle a été discuté. On considère généralement l'oxalate de calcium comme un produit d'excrétion, le calcium saturant l'acide oxalique. Il se localise le plus souvent dans les vacuoles, encore qu'il ne soit pas exclu que l'oxalate représente, dans certains cas du moins, une matière de réserve que la plante peut utiliser en cas de besoin. Beaucoup plus rarement, peut se former dans la cellule du tartrate de calcium, il s'agit dans ce cas également de cristallisation intravacuolaire. Nous nous sommes proposé d'étudier ces cristaux dans un certain nombre d'espèces caractéristiques, se répartissant entre diverses familles. L'une d'elles, particulièrement intéressante à ce point de vue, celle des Solanacées, a fait l'objet d'un travail précis.

Les Equisétacées sont connues pour leur teneur élevée en substances minérales, particulièrement en silice. L'étude de ces Ptéridophytes nous a permis de découvrir, à l'état cristallisé, un sel, dont les anciens auteurs avaient, par le moyen de l'analyse chimique, révélé l'existence. Nous nous sommes livré à l'analyse des divers *Equisetum,* en vue de rechercher s'il existe une relation systématique entre les espèces et leur composition chimique.

Parmi les substances minérales qui participent à la constitution de la cellule végétale, le calcium, à l'état de carbonate, est particulièrement abondant dans les Algues calcaires, qui fournissent au botaniste, au chimiste, au minéralogiste et aussi au géographe un vaste et passionnant champ de recherches. Nous nous sommes tout particulièrement intéressé à ce groupe, examinant chimiquement ces Thallophytes, mais en les considérant en relation avec le milieu dans lequel ils se développent. Avant d'exposer les conditions dans lesquelles ces matériaux ont été prélevés et les méthodes qui nous ont permis de les étudier, nous allons rappeler les connaissances acquises et les conclusions auxquelles les différents auteurs ont abouti.

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE ET MÉTHODES DE TRAVAIL

CHAPITRE I

Historique

I. — OXALATE DE CALCIUM

De toutes les substances qui cristallisent dans la cellule végétale, la plus fréquente en même temps que la plus anciennement mise en évidence est sans conteste l'oxalate de calcium. « Il est peu de plantes, écrit P. DUCHARTRE [30] qui ne contiennent dans l'une ou l'autre de leurs parties des cristaux dont la forme, malgré leurs faibles dimensions, peut être reconnue sous le microscope. Ces cristaux sont formés par des sels qui ont presque tous la chaux pour base et dont le plus répandu est l'oxalate, en cristaux tantôt isolés, tantôt et fréquemment rapprochés en faisceaux, tantôt réunis de manière à former des groupes cohérents... »

Il n'est pas dans notre dessein de citer tous les travaux parfois confus et souvent contradictoires consacrés à ces substances depuis que MALPIGHI [51] signalait pour la première fois, en 1685, leur existence; nous nous contenterons de relater les étapes successives qui jalonnent les recherches les plus importantes qui leur ont été consacrées.

Les premiers auteurs *observent* et décrivent les cristaux, A. LEEUWENHOECK (1719) [48] découvre plusieurs formes, parmi lesquelles des « particules longues et effilées translucides comme le verre; d'autres particules salines beaucoup plus larges ont des extrémités pointues ».

C. Rafn [62] indique la présence d'aiguilles cristallines dans le latex des Euphorbes (1798). A. Jurine [43] observe en 1802 dans les « utricules » de certaines plantes (bulbe de *Scilla bifolia*, tige de *Phytolacca decandra*) de « petits filets prismatiques, lisses, transparents, d'égale longueur, terminés en pointe de chaque côté et réunis en faisceau, au nombre de 40, 50 et même au delà ». Dans la feuille d'Aloès, outre ces faisceaux, on voit un grand nombre d'autres filets prismatiques isolés mais plus gros et logés dans les interstices utriculaires. H.-F. Link (1807) [49] constate que ces cristaux sont insolubles dans l'eau, l'alcool et les alcalis mais qu'ils sont solubles dans l'acide azotique.

A.-P. de Candolle [27] désigne en 1827 sous le nom de raphides les aiguilles dont il n'est pas certain de pouvoir affirmer la nature cristalline, ce sont « ...des corps assez singuliers qui ont été découverts depuis peu d'années et dont le rôle est encore obscur, ce sont des faisceaux de poils ou de pointes de consistance assez roide ». F. Raspail (1827) [63], est le premier à avoir analysé chimiquement les cristaux qui existent dans de nombreuses plantes et révélé leur véritable nature: l'oxalate de calcium. Mais l'année suivante, il pense que les cristaux de *Pandanus, Orchis, Scilla* sont constitués de phosphate de chaux, au contraire ceux des tubercules d'Iris sont formés d'oxalate de calcium. F.-J. Meyen (1828) [52] énumère un grand nombre de formes cristallines et indique que les cristaux se trouvent à l'intérieur des cellules. A. Payen [57] (1846), étudiant les feuilles de diverses espèces (*Begonia, Citrus, Juglans*), observe des cristaux groupés en sphéroïdes, hérissés de pointes, appartenant en apparence à des rhomboèdres, octaèdres ou prismes rectangulaires et terminés par des pyramides à quatre faces. La plupart des Cactacées sont pourvues de cristaux aciculaires ou prismatiques formant des concrétions; un tissu organique qui n'est pas attaqué par l'acide nitrique entoure ces éléments.

Les *chimistes,* de leur côté, une fois l'acide oxalique obtenu par C.-W. Scheele [69] à l'état pur à partir du sel d'oseille, étudient les oxalates sans se préoccuper du système auquel appartiennent les cristaux. A. Fourcroy et N. Vauquelin (1809) [31] trouvent si souvent l'oxalate dans les composés végétaux « qu'ils croient pouvoir assurer aujourd'hui qu'il serait difficile d'indiquer un de ces composés où l'oxalate de chaux ne fût pas contenu ».

H. Braconnot [25] examinant en 1808 « les acides végétaux qui saturent la potasse et la chaux dans la plante », reconnaît l'existence de l'acide oxalique dans les plantes de la « famille des Arroches » (c'est-à-dire les Chénopodiacées), et pense qu'il en est de même chez beaucoup de Polygonacées. Ultérieurement il indique que l'oxalate de calcium se trouve en grande quantité chez les Lichens. « M. Wackenroder a attiré l'attention sur l'indifférence qui règne en général dans les livres de chimie relativement à la détermination exacte de la forme des corps cristallisés... L'étude de la cristallographie a été malheureusement envisagée jusqu'à présent en faisant exclusivement partie de la minéralogie ».

Cette opinion est reproduite dans un mémoire de J. Berzélius (datant de 1843) [21] qui étudie particulièrement la composition des divers oxalates. Le sel de calcium « après la dessication à l'air, contient deux atomes ou 21,9 % d'eau dont la moitié s'en va à + 100°, il n'en reste alors dans le sel qu'un atome qui peut être expulsé par une chaleur plus forte ». En 1856, E.-E. Schmid [72] montre que l'oxalate cristallise dans deux systèmes différents, il fait une étude détaillée de l'hydrate à une molécule d'eau. La même année, A. Souchay et E. Lenssen [74] indiquent les conditions de formation de ces corps: le sel cristallisé dans le système quadratique et dont les cristaux ont la forme d'un octaèdre, a 6 équivalents d'eau; l'autre, appartenant au système clinorhombique, à 2 équivalents d'eau, se forme rapidement par action de solutions diluées.

C. Sanio (1857) [68], puis G. Holzner (1864) [40]

appliquent aux cristaux formés dans les plantes les résultats précédents, ils étudient ceux du système monoclinique; G. Holzner conclut à l'identité des cristaux formés dans les plantes à ceux obtenus par refroidissement d'une solution chlorhydrique d'oxalate, semblables eux-mêmes à la whewellite des minéralogistes, il en donne les principaux caractères optiques. J. Vesque [76] remarque, en 1874, que les cristaux du système quadratique sont relativement rares dans les plantes, au contraire ceux du système clinorhombique offrent une variété infinie; ces formes sont constantes pour la même espèce et la même partie du végétal. Vesque se livre à des expériences de cristallisation artificielle qui lui permettent de reproduire un certain nombre de formes (entre autres les raphides et les octaèdres) par diffusion lente dans une solution de glucose ou de dextrine; il met en évidence l'action du milieu dans lequel ces substances se forment. F.-G. Kohl (1889) [44] signale en plus des deux formes précitées l'existence de sable cristallin et de sphérolites sans préciser le degré d'hydratation. En 1923, A. Frey [32], après avoir passé en revue les différentes formes d'oxalate et proposé une classification tenant compte de la forme des cristaux ainsi que du degré d'hydratation, relate les expériences entreprises pour élucider les conditions de leur formation; il pense que le monohydrate cristallise en présence d'un excès d'ion oxalate, à l'inverse, un excès de calcium favorise la formation du trihydrate.

Depuis, des recherches nombreuses sont entreprises pour déterminer avec précision le nombre de molécules d'eau des divers hydrates; il serait très fastidieux d'énumérer tous les travaux ayant trait à cette question; signalons, toutefois, les principaux d'entre eux.

G. Hammarsten [38] démontre, en 1928, que l'oxalate neutre de calcium forme 3 hydrates, le monohydrate appartient au système monoclinique, l'oxalate quadratique cristallise avec 2 molécules d'eau; on obtient, dans des conditions presque semblables, un trihydrate qui se pré-

sente en parallélogrammes. Ce point de vue est celui qu'adoptent, en 1929, W. F. Jakob et E. Luczak [42], E.-B. Sandell et J.-M. Kolthoff [67], en 1933. Ultérieurement, dans une thèse sur les calculs urinaires, Hammarsten [39] conclut qu'il est difficile de préciser s'il y a 2 ou 2 1/4 molécules d'eau dans l'hydrate quadratique.

A. Frey-Wyssling (1935) [35] affirme que l'hydrate existant chez les végétaux sous deux aspects principaux, prisme droit parfois bipyramidé et octaèdre, possède 3 H_2O. Par ailleurs, cet auteur qui étudie le domaine de formation des oxalates par application de la règle des phases, ne peut obtenir le trihydrate par voie aqueuse sans qu'il ne soit mélangé de monohydrate. Depuis, un grand nombre de botanistes se sont ralliés à ce point de vue.

Reprenant en 1943 le problème des oxalates, Th. Pobéguin [59] décrit, outre le monohydrate, trois formes: le trihydrate se dédouble en deux variétés quadratiques, l'une obtenue par évaporation de solutions chlorhydriques (forme B), l'autre précipitée par voie aqueuse (forme C correspondant au trihydrate des botanistes), un autre hydrate monoclinique contient également 3 H_2O (forme D). L'auteur effectue des spectres X et infrarouges. *In vivo* elle observe les deux hydrates A et C qui correspondraient à des étapes biologiques différentes et elle recherche l'influence du milieu organique que représente la cellule sur la formation de ces diverses substances qui sont des produits du métabolisme.

E.-L. Prien et C. Frondel [61], en 1947, identifient par les rayons X le monohydrate et le dihydrate dans les calculs urinaires; ils donnent les équidistances réticulaires de ces composés.

H. Von Philipsborn (1952) [58] utilisant aussi la méthode rœntgénographique, considère que l'oxalate quadratique est en réalité un dihydrate qui peut fixer jusqu'à 0,5 molécule d'eau zéolitique, il donne les caractéristiques de ce corps qu'il propose d'appeler, selon la terminologie des minéralogistes weddellite, réservant le terme de

whewellite, en usage depuis longtemps, à l'oxalate monohydraté. On trouve ce dernier dans les cellules d'*Atropa Belladonna*.

Notons en outre que S. Barbezat, A. Jacquot et J. Salmon (1956) [16], employant également la méthode de Debye-Scherrer pour l'étude des végétaux, en vue de comparer les tissus sains et pathologiques de la tige de *Pelargonium* mettent en évidence la présence de weddellite dans les tumeurs de cette plante.

L. Walter Lévy et J. Laniepce (1962) [77] reprennent l'étude de la formation, par voie chimique et rœntgénographique, des divers oxalates et concluent à l'existence de trois hydrates: un monohydrate, un oxalate à 2 1/4 H_2O, correspondant respectivement à la whewellite et à la weddellite, et un trihydrate.

Nous nous sommes proposé d'utiliser les diagrammes de rayons X pour caractériser les différents hydrates dans les végétaux, les cristaux étant analysés *in situ* au sein du milieu biologique dans lequel ils se sont formés, comparant ensuite les résultats obtenus à ceux que fournissent des substances préparées par voie chimique.

II. — TARTRATE DE CALCIUM

Les chimistes savaient, depuis fort longtemps, que le tartre qui se dépose dans les vins est contenu également dans les raisins et cela bien avant que Scheele, décomposant le tartrate de calcium par l'acide sulfurique, ne réussit à en extraire un acide nouveau dénommé par lui « acidum tartari ».

L'acide tartrique est très répandu dans le règne végétal, le plus souvent à l'état libre, ainsi on l'a signalé [81] dans les Tamarins, *Pelargonium*, baies de Sorbier et de *Mahonia aquifolia*, graines d'*Evonymus*, mais sans que l'on trouve toujours d'indications précises à ce sujet, il figure le plus souvent à l'état libre ou de sel de potassium soluble.

A. Fourcroy et N. Vauquelin [31], en 1809, indiquent sans autre précision que l'oxalate est souvent accompagné de citrate, de tartrate, de malate et d'acétates calcaires. Le tartrate de calcium est très peu soluble, selon J. Berzélius (1847) [21], il contient 27,4 % ou 4 atomes d'eau de cristallisation. Les exemples de tartrate de calcium cristallisé dans les plantes sont rares. On l'a signalé dans les feuilles de Vigne, de Vigne-vierge, de *Cassia*...

En 1949, Th. Poběguin [88] étudie le mucilage de *Zebrina pendula* dans lequel on observe plusieurs formes de cristaux de tartrate de calcium, et recherche les conditions de formation de ce sel. En outre, à la suite de P. Groth [86], R.-C. Evans [84], F.-D. Chattaway [82], l'auteur fait une étude chimique des différents sels respectivement à 6 et 4 H_2O.

Des dosages récents (1959) permettent à H.-A. Stafford [89] de préciser que l'acide tartrique s'accumule surtout dans les familles des Vitacées, Géraniacées et des Légumineuses; l'auteur souligne en conclusion, l'intérêt taxonomique de ces recherches.

Il nous a paru intéressant d'étudier *in vivo* le tartrate de calcium dans quelques espèces où cette substance a été signalée.

III. — SULFATE DE CALCIUM

Le genre *Equisetum* est le seul représentant actuel des Equisétinées, au maximum six espèces ont été étudiées du point de vue chimique, sur les 23 (?) actuellement reconnues; il est d'ailleurs quelquefois difficile de savoir avec certitude l'espèce analysée en raison de la synonymie de nomenclature qui risque de prêter à confusion.

C'est sans doute J.-P. de Tournefort [105] qui, le premier, donne en 1725 des indications relatives à la composition chimique des *Equisetum* : « La Prêle est

d'un goût salé, détersif, ne rougit presque pas le papier bleu, il y a beaucoup d'apparence que le sel de cette plante est semblable au sel de corail, mais il est mêlé avec un peu de sel ammoniac et de soufre. Pour l'analyse chimique, on a tiré de la prêle plusieurs liquides acides, peu d'huile, beaucoup de terre, point de sel volatil concret, mais quelque peu d'esprit urineux. » Ce n'est qu'au début du XIX[e] siècle que les auteurs donnent des résultats de l'analyse immédiate. H. BRACONNOT [94], étudiant, en 1828, *Equisetum fluviatile* (= *maximum*) indique la présence, entre autres, de silice, sulfate de chaux (6 à 10 %) ainsi que de diverses substances minérales et organiques. Il analyse également *Equisetum limosum* qui contient aussi du sulfate de calcium, tandis qu'on ne rencontre pas ce sel dans *Equisetum arvense* ni *Equisetum hiemale*. La même année, G.-N. BISCHOFF [91], sans faire connaître à qui sont dues les analyses, indique la présence dans la cendre d'*Equisetum palustre* et d'*Equisetum hiemale* du sulfate de chaux, carbonate, chlorure et phosphate potassique. K. DIÉBOLD (1828) [97] reconnaît dans *Equisetum hiemale* l'existence de matières organiques, de l'hydrochlorate et du carbonate de potasse, du sulfate, du carbonate, du phosphate de chaux, de l'oxyde de fer. De nombreux auteurs insistent sur la présence d'importantes quantités de silice et recherchent la forme sous laquelle se trouve cet élément.

E. WITTING (1856) [108] et G. MARIANI (1888) [102] analysent comparativement *Equisetum arvense* et *Equisetum maximum*, les cendres de la première plante seraient plus riches en CaO, MgO et SO_3. Il semble que différentes causes expliquent les divergences dans les résultats publiés, celles-ci ont trait à la technique employée et peut-être aux conditions dans lesquelles les végétaux ont été récoltés. A son tour, L.-J. DEBLOCK [96] étudie en 1923, outre les deux espèces précédentes *Equisetum palustre*, il dose notamment la silice et la potasse et détermine l'alcalinité des cendres. A. SOSA [104] regroupe une partie des résultats

précédents et étudie en particulier les spores, s'intéressant surtout aux matières organiques (1949).

Ainsi, le sulfate de calcium a été anciennement mis en évidence dans les Prêles. On trouve cette substance assez rarement à l'état cristallisé dans les cellules végétales. Dans son traité de botanique, P. Van Tieghem [75] la mentionne dans un certain nombre de plantes (écorce de Saule et de Bouleau, racine d'Aconit et de Rhubarbe, thalle de *Fucus*...); en outre, les Desmidiées renferment, dans leurs vésicules terminales, des cristaux de gypse.

Nous avons employé les rayons X pour l'identification des substances cristallisées dans les différentes espèces d'*Equisetum*, vivant pour la plupart dans nos régions; une vérification des résultats a été obtenue par l'analyse chimique.

IV. — CARBONATE DE CALCIUM

Parmi les Algues marines, un certain nombre d'espèces, appartenant à différents groupes, sont incrustées de carbonate de calcium. Elles ont, depuis longtemps, retenu l'attention des naturalistes. Les premiers auteurs les classent tantôt dans le règne animal, tantôt dans le règne végétal, tandis que d'autres considèrent certaines d'entre elles comme des dépôts d'origine minérale. Il faut attendre en 1837 le mémoire de P. Philippi [161] pour que soit affirmée sans discussion la nature végétale de ces organismes parmi lesquels le botaniste distingue deux genres essentiels, *Lithophyllum*, *Lithothamnium*, dénomination qui a été conservée.

Les travaux de J. Decaisne (1842) [135] précisent ce point de vue et l'auteur distingue plusieurs genres. Il n'est pas dans notre dessein de relater toutes les vicissitudes que subit la classification de ces Algues jusqu'à ce que M. Lemoine [151] apporte en 1911 une contribution très importante à la connaissance de ce groupe, fondée sur l'étude de la structure anatomique.

Déjà avant qu'ait été précisée la nature véritable des Algues calcaires, M. Bouvier (1791) [170] note que « *Corallina officinalis* de Linnaeus » est composée de magnésie, chaux, acide carbonique combiné avec la chaux, acide carbonique combiné avec la magnésie et donne les premiers résultats quantitatifs. Peu après la parution de l'important travail de Philippi, A. Payen [204] analysant en 1846 *Corallina officinalis* et *Halimeda Opuntia*, indique, notamment, la présence de carbonate de magnésium accompagnant le carbonate de calcium ainsi que les proportions dans lesquelles ces substances se trouvent. Il ajoute: « Les secrétions minérales se réunissent dans des positions déterminées de l'organisme et en proportions dépendantes des facultés de ces organismes bien plus que de la composition variable des milieux qu'ils habitent. » A sa suite, A. Damour (1851) [176], A. Hogbom (1894) [182], G. Pruvot (1897) [212], J. Chalon (1900) [172] et d'autres, analysent des Algues qui ne sont pas toujours dénommées spécifiquement; les indications fournies sur les conditions de récolte, le mode de vie des plantes, sont peu précises; les résultats doivent être examinés avec beaucoup de prudence. M. Lemoine [151] cherche à interpréter ces résultats en les confrontant avec ceux obtenus pour différentes espèces de *Lithothamnium* et *Lithophyllum*, provenant de régions variées. L'auteur fait remarquer que la proportion de $MgCO_3$ semble plus grande dans les Algues vivant dans les mers chaudes, elle note des variations des proportions de $CaCO_3$ et $MgCO_3$ dans les échantillons d'une même espèce de *Lithothamnium* ou de *Lithophyllum*; les espèces en croûte sont plus fortement minéralisées que les espèces en branche; en outre, les Corallinées (*Corallina*, *Amphiroa*) sont beaucoup moins incrustées que les Mélobésiées. F.-L. Clarke et W.-C. Wheeler [175] analysant, en 1922, toute une série d'organismes marins y trouvent d'importantes quantités de magnésium. L'emploi d'une réaction microchimique (le nitrate de cobalt bouillant colore l'aragonite en violet) permet à W. Meigen [198]

de distinguer microchimiquement 2 variétés allotropiques de calcaire. Cet auteur remarque déjà en 1901 que chez certaines Corallinacées le carbonate de calcium est à l'état de calcite tandis que dans d'autres groupes on trouve l'aragonite (*Halimeda, Acetabularia*). S. Prat et E. Glasnerova [209] reprennent la question en 1937 en utilisant la réaction de Feigl (action des sels d'argent), ils précisent et complètent les résultats obtenus précédemment en notant que ni l'âge du végétal ni la localité dans laquelle la récolte a été faite n'exercent une influence sur la variété minéralogique observée.

Des analyses spectrographiques, dues à R. Lagrange et A. Tchakirian (1939) [189], puis à R. Lagrange et Th. Poběguin (1953) [188], révèlent dans un certain nombre d'espèces, la présence d'éléments à l'état de traces. Th. Poběguin [208] utilise également la technique de diffraction par les rayons X pour la détermination de la variété cristallographique du calcaire.

L'emploi simultané des rayons X et de l'analyse chimique permet à K.-E. Chave, en 1952, [173], de démontrer que le magnésium se trouve chez un grand nombre d'organismes sous forme d'une solution solide dont la structure est celle de la calcite. L'auteur étudie la relation existant entre le pourcentage de carbonate de magnésium déterminé chimiquement et le déplacement des raies dans le diagramme de diffraction ; la courbe obtenue est une droite, le domaine d'application de cette loi est compris entre 2 et 16 % de $MgCO_3$.

K.-E. Chave recherche ultérieurement [174] les facteurs régissant la répartition du magnésium dans le squelette des organismes marins : la variété minéralogique du calcaire a le rôle prédominant, en effet dans les solutions solides des espèces à calcite apparaissent des teneurs élevées en magnésium tandis que dans les Algues à aragonite on trouve des quantités beaucoup plus faibles. La température de l'eau de mer joue également un rôle important. une relation linéaire existe entre la température de l'eau

et la teneur en magnésium mais elle apparaît moins rigoureuse dans le cas des Algues que dans celui des squelettes d'animaux marins.

G. Périnet [205] démontre la présence de magnésium dans le réseau de la calcite du trottoir à *Lithophyllum tortuosum,* ultérieurement G. Périnet et R. Michaud [206] confirment que la présence de magnésium dans le réseau de la calcite diminue la maille élémentaire. J. Goldsmith, D. Graf et O. Joensuu [179], étudiant en 1955 diverses calcites magnésiennes d'origine minérale et organique, apportent des précisions concernant la lecture des spectres X, ils recherchent la limite de la teneur du magnésium dans la solution solide.

En 1960, K. Furuya [178] mesure la teneur en Ca, Mg, CO_3, PO_4, de quelques espèces de Corallinacées et de Chaetangiacées. Il constate que le pourcentage en Mg est particulièrement élevé chez les Algues rouges calcaires qui ne contiennent pas de sulfates ionisables.

Nous avons procédé à un examen roentgénographique détaillé des Algues calcaires et, en particulier, de la famille des Corallinacées, les espèces de provenances diverses ont été étudiées en relation avec les conditions du milieu marin ; en outre, nous avons recherché avec précision les variations du rapport du magnésium au calcium dans les diverses parties du thalle.

CHAPITRE II

Méthodes de travail

I. — PRÉLÈVEMENT DES MATÉRIAUX

Les plantes que nous avons étudiées appartiennent à différents embranchements du règne végétal; leur choix répond à un certain nombre de préoccupations, la récolte de ces matériaux pose divers problèmes dont il convient de rappeler les principaux. Lorsqu'on veut appliquer à des matériaux vivants des méthodes utilisées en chimie, on se heurte parfois à des difficultés, moins grandes, en général, dans le cas des Cormophytes que lorsqu'on s'adresse à certains Thallophytes.

Cormophytes

L'obtention de plantes en bon état et rigoureusement déterminées spécifiquement est indispensable; nous nous sommes attaché à ce que les stades de développement soient, dans la mesure du possible, comparables. Nous avons prélevé divers organes végétatifs, mais, les racines, souvent difficiles à extraire totalement du sol, se prêtent moins bien à une analyse que les organes aériens, tiges ou feuilles, celles-ci provenant de plantes herbacées ou ligneuses. Par ailleurs, les racines contiennent souvent moins et parfois pas du tout de cristaux. Les feuilles, au contraire, dans lesquelles s'accomplissent les phénomènes chimiques les plus importants en renferment parfois en abondance,

elles représentent un matériel approprié. Nous avons choisi des espèces variées, appartenant à des familles très différentes, nous réservant l'étude particulière d'une famille dans laquelle la présence de cristaux semble un phénomène général; nous avons alors sélectionné dans chaque genre un certain nombre d'espèces sans aborder toutefois la subtile et si controversée distinction des variétés.

De préférence, nous avons récolté des plantes vivant dans leurs conditions naturelles, en variant les provenances, comme cela sera indiqué aux chapitres I et II, de manière à permettre une généralisation des résultats et à répondre à l'objection de l'influence de la composition chimique d'un milieu local sur la formation d'une substance déterminée. Nous avons eu recours aux plantes cultivées dans les jardins botaniques et les serres pour certaines espèces indigènes ou tropicales, ce qui permet un champ de recherches plus vaste sans entraîner, dans la majorité des cas, d'inconvénient sérieux. Il n'en va pas de même avec les plantes d'herbier, ce qu'a révélé une tentative infructueuse faite sur les *Equisetum* provenant des herbiers du Muséum national d'Histoire naturelle.

Mais si ces végétaux vivent dans des milieux de composition chimique bien plus variable que l'eau de mer dans laquelle se développent les Algues, l'analyse se révèle moins délicate dans le cas des plantes supérieures que lorsqu'on étudie ces Thallophytes.

Thallophytes

En ce qui concerne les Algues, il n'est pas toujours aisé de se procurer des plantes en bon état; l'isolement des espèces, l'obtention de lots uniformes, sont une autre source de difficultés. Ajoutons que la détermination est le plus souvent délicate, cela explique que, de l'avis de tous les algologues, les bonnes analyses ne soient pas fréquentes, les résultats doivent souvent être interprétés avec une extrême prudence. Dans le cas des Algues calcaires, les précautions doivent être encore plus grandes, en effet non

seulement des Bryozoaires, Serpules, Algues épiphytes (parfois nombreuses) vivent fixés sur les Corallinacées, mais les Algues calcaires se stratifient; sur les Algues ramifiées se fixent des thalles d'autres espèces et les espèces crustacées se recouvrent les unes les autres; ajoutons qu'un calcaire étranger (d'origine détritique) doit parfois être éliminé. Les espèces de petites dimensions (*Melobesia, Dermatolithon*) se révèlent à ce point de vue difficiles à analyser, bien que nous ayons opéré en général sur de petites quantités de substance.

Nous avons, en plusieurs régions de Méditerranée, comme il sera exposé dans la troisième partie (chapitre I), récolté des Algues calcaires vivant à divers étages (supralittoral, intertidal et infralittoral); la saison à laquelle le prélèvement est effectué n'est pas sans influer sur le développement et la variété des espèces. Les Algues saxicoles ont été détachées en même temps qu'un fragment de la roche qui leur sert de substrat. Une mention particulière doit être faite des trottoirs à Algues, formations rocheuses qui se développent dans des lieux d'accès généralement malaisé, les fragments doivent être détachés au burin, la dureté du matériau, la présence de vagues déferlant, rendent difficiles les coupes verticales à travers la formation, jusqu'à la roche en place, celles-ci sont pourtant indispensables pour l'analyse pétrographique et chimique.

Nous avons eu également recours aux échantillons provenant des collections du Muséum (Laboratoire de Cryptogamie), de la Faculté des Sciences de Caen, ainsi qu'à certains spécimens conservés au Musée Océanographique (Monaco), ce qui nous a permis d'envisager le cas d'espèces provenant de régions ne rentrant pas dans les limites des zones que nous avons prospectées et de multiplier nos analyses sur les principaux genres de la famille des Corallinacées, vivant dans les différentes mers. Il semble bien que la date parfois lointaine de la récolte de ces plantes n'ait pas d'influence sur leur composition minérale; en tout cas, les constituants se conservent longtemps intacts.

II. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. — Méthode de diffraction par les rayons X

L'une des méthodes couramment utilisée en analyse, fondée sur la diffraction des rayons X, permet l'identification des phases cristallines. C'est essentiellement sur l'analyse roentgénographique que repose ce travail ; celle-ci nécessite l'adaptation à un matériel vivant d'une technique conçue pour des composés chimiques à l'état de cristaux microscopiques. Rappelons-en d'abord brièvement le principe.

1. *Les méthodes d'analyse des poudres cristallines*

Principe

Un faisceau de rayons X monochromatique, issu d'un tube à anticathode, est dirigé perpendiculairement sur un échantillon constitué par une multitude de petits cristaux présentant toutes les orientations possibles dans l'espace. Certains d'entre eux, dont les plans réticulaires font un angle θ avec le rayon incident, satisfont à la relation de Bragg :

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin\theta$$

Ils donnent naissance à des rayons diffractés sous l'angle $2\,\theta$; ceux-ci forment des cônes de révolution ayant pour axe le rayon incident, le demi-angle au sommet étant égal à $2\,\theta$. A chaque plan réticulaire du cristal correspond un cône de rayons diffractés, à condition que la distance réticulaire soit supérieure à $\lambda/2$.

On détermine les angles θ qui permettent de calculer les équidistances réticulaires des plans du cristal, en appliquant la formule de Bragg.

Différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées ; l'une des plus courantes est *la méthode Debye-Scherrer.*

L'échantillon est disposé suivant l'axe d'une chambre sur laquelle se trouve enroulée intérieurement une pellicule photographique et dont l'axe est perpendiculaire au rayon incident. Les raies enregistrées (en forme d'ellipse) résultent de l'intersection des cônes de révolution avec le film cylindrique. D'après la position des raies, on détermine les angles θ, si l'on connaît le diamètre de la chambre.

Dans cette technique, on soumet le cristal à la radiation totale provenant de l'anticathode ; l'emploi d'un monochromateur permet d'obtenir un *rayonnement rigoureusement monochromatique.* Les avantages qu'elle présente nous ont fait adopter cette dernière méthode.

Diagrammes de diffraction en rayonnement rigoureusement monochromatique

Monochromateur. — La radiation principale Kα est isolée au moyen d'un *monochromateur* intercalé entre le tube et l'échantillon, par réflexion sur un cristal courbe (lame de quartz) placé sur un cylindre C de rayon R, le rayon de courbure des plans réticulaires est $1/2R$; les rayons issus d'un point du cylindre font avec les plans réticulaires de la lame de quartz taillée parallèlement à la face ($1\,0\bar{1}\,1$), équidistants de 3,34 Å, le même angle θ. Les rayons réfléchis convergent rigoureusement en un point symétrique du premier.

D'après le montage de Guinier [5 et 6], sur le parcours du faisceau est disposée une *chambre de diffraction* de type Seeman-Bohlin (fig. 1) construite de telle façon que l'échantillon (mn) se trouve sur le même cylindre que le film. Les rayons diffractés sous un angle 2θ viennent converger en un point M du film et forment une raie fine de quelques millimètres de hauteur (les meilleures conditions sont réalisées quand les rayons diffractés sont normaux à

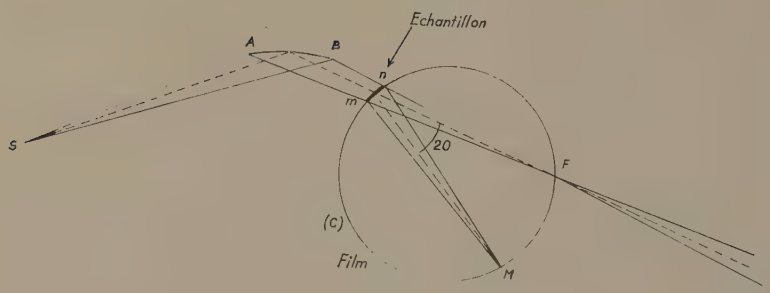


FIG. 1.
Principe de la méthode de diffraction par les rayons X en rayonnement monochromatique [6].

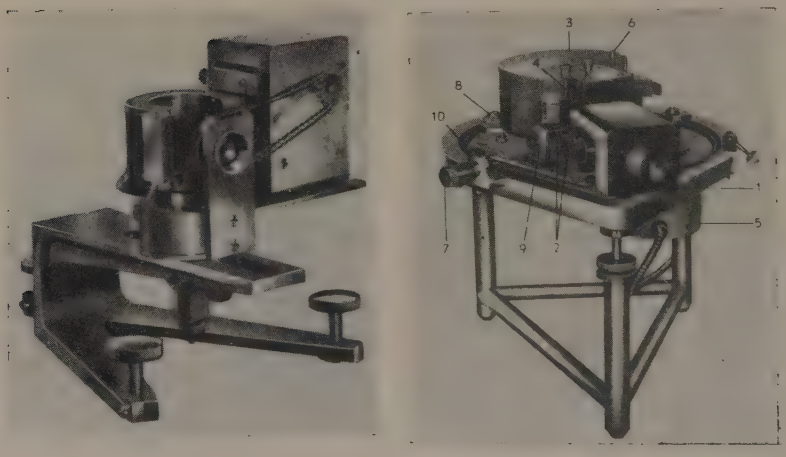


FIG. 2.
Chambres de diffraction.

A — Chambre Seeman-Bohlin avec porte-échantillons.

B — Multiple caméra Guinier (modèle de Wolff).
1, cristal courbe; 2, réglage de la courbure du cristal; 3, porte-films; 4, porte-échantillons; 5, moteur d'entraînement permettant l'oscillation des échantillons; 6, manette-écran du rayonnement; 7, réglage de l'orientation du monochromateur; 8, réglage de la position du porte-films; 9, commande de l'oscillation des échantillons; 10, glissière pour recevoir une cloche à vide.

la pellicule photographique). Nous avons employé soit une chambre ayant 2,865 cm de rayon, soit une « multiple camera Guinier » (modèle de Wolff) ayant pour rayon 5,73 cm (fig. 2); dans ce cas, quatre échantillons placés sur le faisceau monochromatique, animés d'un mouvement de translation oscillatoire, donnent simultanément quatre diagrammes.

La lecture des clichés de diffraction donne la distance l cm des raies à la trace du faisceau direct, ce qui revient à déterminer les angles θ de réflexion sélective, $\theta = l/4$ R qui, d'après la relation de Bragg, permettent de calculer les équidistances des plans réticulaires. Les intensités des raies ont été appréciées à l'œil et désignées, selon la notation habituelle, dans l'ordre décroissant, par les initiales FF, F, m, f, ff, fff.

Le rayonnement a été celui d'une anticathode en cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1{,}540$ Å, le générateur de haute tension débitant une intensité de 3 milliampères sous 50 kilovolts. Le temps de pose a varié, selon les échantillons, de 1 à 6 heures.

Le monochromateur présente d'indiscutables avantages: une grande précision des mesures grâce à l'extrême finesse des raies, l'élimination presque totale du fond continu des clichés, permettant l'étude des phénomènes de diffraction très faibles, ce qui est particulièrement précieux dans le cas d'un matériel végétal où les cristaux sont entourés de substances organiques dont la présence peut perturber la diffraction et nuire à la lecture d'un diagramme.

Préparation de l'échantillon. — Les végétaux ne subissent aucune préparation ni traitement chimique, ils sont séchés à l'air libre. Un fragment d'organe, détaché, est grossièrement pulvérisé, de manière à obtenir une substance d'apparence homogène. Il est même possible, dans certains cas, de confectionner une pastille en découpant des fragments d'organe (feuille) que l'on peut superposer (feuilles externes du bulbe d'Oignon) sans qu'il soit besoin de pulvériser.

L'échantillon, qui se présente sous l'aspect d'une lamelle d'épaisseur inférieure à 0,5 mm, est placé entre deux feuilles de rhodoïd dans le porte-échantillon de la chambre à focalisation qu'un moteur permet de faire tourner dans un plan vertical; la rotation a pour effet d'éliminer les irrégularités dues aux dimensions différentes des cristaux. L'utilisation de la chambre de Wolff nécessite la préparation de quatre plaquettes constituées de substance pulvérisée, placées dans le porte-échantillons amovible.

2. *Intérêt de l'analyse radiocristallographique*

L'analyse radiocristallographique se révèle extrêmement précieuse pour l'identification des phases cristallines contenues dans un végétal. Chaque espèce cristalline est caractérisée par un diagramme défini par l'ensemble des équidistances réticulaires et les valeurs de l'intensité relative des raies correspondantes. Les spectres fournis par les végétaux ont été identifiés par comparaison avec ceux de substances étalons existant à l'état naturel ou reproduites synthétiquement. Toutefois, les diagrammes des végétaux sont parfois moins nets que ceux des substances chimiques par suite de la présence de matière organique (et notamment de la cellulose), ce qui se traduit sur le cliché par un léger fond continu qui n'empêche d'ailleurs pas les lectures.

L'examen d'un spectre renseigne sur le degré de cristallinité des corps à analyser: des raies floues sont généralement l'indice d'une cristallisation imparfaite, au contraire, la présence de raies nettes prouve que la substance est bien cristallisée. L'épaisseur des raies peut donner une indication sur la dimension approximative des cristaux; la présence de stries indique que ceux-ci ont des dimensions relativement importantes.

Dans le cas de mélange de deux composés, le spectre résulte de la superposition des diagrammes des composants,

tous deux apparaissent sans se perturber, à condition, bien entendu, de se trouver dans les limites de sensibilité de la méthode. Celle-ci, souvent préférable à l'analyse chimique, permet d'apporter une solution à certains problèmes, tels la différenciation des divers hydrates d'un même sel ou la distinction d'un composé défini et d'une solution solide. Toutefois, on est limité par la teneur de la plante en cristaux ; en règle générale, on peut admettre qu'un diagramme de rayons X n'apparaît que si la teneur en substances cristallines du mélange à analyser est supérieure à 5 % ; cette technique ne convient donc pas pour la recherche des traces d'éléments, même si ceux-ci sont bien cristallisés. Elle ne peut déceler la présence de substances amorphes, si abondantes soient-elles.

En définitive, cette méthode, qui ne nécessite que quelques milligrammes de produit (1), permet l'étude des constituants *in situ,* elle respecte l'intégrité de l'échantillon et évite de détruire la structure cellulaire.

B. — **Analyse chimique**

En vue de confirmer les résultats obtenus par les rayons X ou de rechercher l'existence de substances amorphes ou présentes en trop faible quantité pour être décelées par cette technique. nous avons eu recours à des méthodes traditionnelles de l'*analyse quantitative* pour la recherche de certains éléments: calcium, magnésium, soufre et silicium. La présence d'éléments existant à l'état de traces a pu être mise en évidence par *analyse spectrographique.* Les spectres d'arc effectués au Laboratoire National d'Essais du Conservatoire des Arts et Métiers, ont été pris entre électrodes de charbon dans la région comprise entre 2.300 et 5.900 Å. Les végétaux n'ont subi aucun traitement préalable, ils n'ont pas été calcinés. Si cette méthode présente, entre autres avantages, la rapidité et une économie de subs-

(1) Elle rend possible l'étude des espèces de petites dimensions (Mélobésiées).

tance — quelques milligrammes suffisant en général pour déterminer les différents constituants —, en revanche, les résultats doivent être interprétés avec beaucoup de prudence. D'une part, certains éléments normalement décelables par spectrographie peuvent échapper à l'examen; d'autre part, bien qu'il s'agisse en principe d'une analyse semi-quantitative, on ne peut avoir qu'un ordre de grandeur approximatif concernant les éléments recherchés, traduit par les notations: présence en quantité notable, petite quantité, traces.

Dans le cas particulier des Algues calcaires, étant donné la difficulté d'avoir un matériel spécifiquement pur, la présence de traces peut provenir d'un corps étranger à l'Algue.

C. — **Botanique - Pétrographie**

L'observation microscopique d'échantillons a nécessité, dans certains cas, l'utilisation de techniques spéciales.

En ce qui concerne les Algues calcaires et en particulier le trottoir qui se présente comme une véritable roche, nous les avons étudiés en ayant recours à la méthode couramment usitée en pétrographie. Les lames minces ont été effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de Prospection Minière de Nancy. Leur réalisation présente des difficultés en raison du manque d'homogénéité des échantillons, il est nécessaire de faire une inclusion dans un vernis; une plaque mince de 0,02 mm d'épaisseur permet de reconnaitre les différents minéraux.

L'emploi souvent combiné de ces différentes techniques d'usage courant, relevant de disciplines différentes, appliquées à un matériel végétal, nous a permis d'apporter des précisions concernant un certain nombre de substances cristallisées.

DEUXIÈME PARTIE

LES SELS DE CALCIUM CHEZ LES CORMOPHYTES

CHAPITRE I

Les Sels organiques de Calcium chez les Spermatophytes

I. — OXALATE DE CALCIUM ($Ca\ C_2\ O_4$)

Parmi les sels organiques de calcium, le plus important et le plus abondamment répandu dans les végétaux est l'oxalate de calcium.

L'élaboration des acides organiques est une des particularités du chimisme des végétaux verts, en relation avec les phénomènes respiratoires et ceux de photosynthèse. La précipitation de l'acide oxalique à l'état de sel de calcium permet une immobilisation de l'acide oxalique en même temps qu'une saturation de l'acidité, mais la formation d'oxalate peut représenter aussi, pour le végétal, un moyen d'éliminer le calcium en excès.

L'étude morphologique, optique et botanique des cristaux a fait l'objet d'intéressantes recherches parfois très précises, les analyses chimiques entreprises sur du matériel végétal, nombreuses elles aussi, sont loin d'avoir épuisé un sujet fort complexe qui a donné prétexte à des interprétations divergentes.

Nous avons cru pouvoir apporter des précisions dans ce domaine par l'utilisation de la méthode des rayons X; auparavant il n'est pas inutile de rappeler certaines caractéristiques de l'oxalate dans la cellule végétale et la composition des divers hydrates précipités.

A. — L'Oxalate de calcium dans la cellule végétale et in vitro

Il est relativement aisé de reconnaître la présence de l'oxalate de calcium dans un végétal, l'observation microscopique des cristaux est souvent suffisante, elle est confirmée par l'emploi de réactions microchimiques simples (insolubilité dans l'eau et l'acide acétique, précipitation du calcium à l'état de sulfate). Les cristaux sont localisés généralement dans des cellules situées dans les parenchymes, ils précipitent dans la vacuole des cellules, parfois ils sont inclus dans la membrane (liber de la tige d'*Ephedra*), mais, dans ce cas, il ne s'agit jamais d'une incrustation comparable à celle que constitue le carbonate de calcium. Les cristaux, simples ou mâclés, appartiennent à deux systèmes dont les caractères ont été établis avec précision: monoclinique dont la forme primitive est un prisme oblique à base rhombe, et quadratique (la forme de la maille est un prisme droit à base carrée).

Ils se présentent sous des formes variées, nous en rappelons les principales:

Système Monoclinique

cristaux simples: Rutacées: *Citrus medica L.*

mâcles (« oursins »): Araliacées: *Hedera helix* L.

raphides: Commélinacées: *Tradescantia bengalensis* Hort.

sable cristallin: Solanacées (nombreuses espèces).

Système Quadratique

cristaux simples: Liliacées: *Allium cepa* L.

mâcles: Begoniacées (nombreuses espèces).

L'oxalate monoclinique correspond sans ambiguïté au *monohydrate* précipité à partir de solutions (concentrées ou

diluées), d'un sel de calcium et d'acide oxalique ou d'un de ses sels alcalins; il s'obtient sans grande difficulté, en raison de sa stabilité. Il peut aussi se former par transformation des hydrates supérieurs. Le monohydrate a été identifié à la whewellite des minéralogistes.

Deux autres hydrates beaucoup moins stables précipitent, par voie chimique dans des conditions analogues, ils se forment parfois en mélange entre eux et presque toujours en même temps que le monohydrate, ce qui a rendu leur identification particulièrement délicate. D'après les résultats obtenus par L. Walter-Lévy et J. Laniepce [77] nous adopterons pour l'hydrate quadratique, la formule 2 1/4 H_2O; il correspond à la weddellite.

L'autre hydrate, à 3 H_2O (hydrate D de T. Poběguin [59]) ne se rencontre jamais dans les plantes.

B. — **Examen roentgénographique**

Il est indispensable de faire un choix parmi les innombrables végétaux contenant de l'oxalate de calcium dans leurs cellules. Nous avons varié les espèces en nous adressant à des familles très différentes, nous réservant ensuite l'étude détaillée de l'une d'entre elles.

Il y a le plus souvent avantage à examiner plusieurs espèces appartenant à un même genre si l'on veut essayer de tirer des conclusions au point de vue systématique. Ces plantes ont été récoltées, le plus souvent, en Lorraine (environs de Nancy) ou proviennent des collections de jardins botaniques et de serres.

Nous avons examiné généralement les feuilles, qui, de tous les organes, semblent les plus riches en oxalate, en raison de l'activité physiologique dont elles sont le siège; l'accumulation de sels peut être, en partie, un phénomène passif qui résulterait d'une perte d'eau par transpiration.

Nous avons prélevé d'autres organes quand ceux-ci offraient une accumulation notable de cristaux.

Quelques essais tentés sur certains matériaux frais nous ont amené à laisser généralement sécher à l'air le végétal (1). Les échantillons ont été constitués, le plus souvent, par un fragment d'organe grossièrement pulvérisé. Il est possible de découper dans une feuille des rondelles et de placer l'une ou plusieurs de celles-ci entre deux lames de rhodoïd dans le porte-échantillon de l'appareil. Le matériel est exposé à un rayonnement monochromatique selon la méthode précédemment indiquée. Un temps de pose assez long (d'environ 5 heures) est ici nécessaire. Les cristaux diffractent les rayons X en donnant des diagrammes constitués par des stries lorsque les cristaux formés dans la cellule ont des dimensions visibles au microscope (*Allium cepa*), par des raies fines dans le cas général. Il y a lieu de faire tourner l'échantillon pour renforcer les raies et éliminer les irrégularités dues à l'orientation possible des cristaux dans le végétal. Les spectres sont d'autant plus intenses que la teneur en substance minérale est plus élevée. Les constituants organiques de la cellule donnent un fond continu qui peut gêner la lecture de raies de faible intensité. Certains diagrammes sont très nets, d'autres bien qu'assez faibles permettent néanmoins l'identification de la phase cristalline, car les raies les plus caractéristiques apparaissent, il en est quelques-unes qui n'ont pas pu être identifiées à des spectres de sels connus.

1. *Les deux hydrates de l'oxalate de calcium*

Nous avons pu distinguer deux spectres différents correspondant à l'oxalate de calcium. Leur identification nécessitait leur comparaison à ceux de substances étalons. De précieuses références nous ont été fournies par L. Walter-Lévy et J. Laniepce [77] à la suite de leurs recherches sur les oxalates.

(1) Dans la plante fraîche, la dilution de la phase solide dans le végétal empêche la formation d'un spectre identifiable.

TABLEAU I

Equidistances réticulaires en Å et intensités correspondantes de Ca C_2O_4, H_2O (I) et de la feuille de Citrus medica L. (II)

I		II		I		II	
FF	5,93	FF	5,92	f	1,847	f	1,845
m	5,79	m	5,78	ff	1,824	ff	1,824
ff	4,77	ff	4,77	ff	1,814	ff	1,812
fff	4,65	fff	4,64	f	1,794	f	1,793
f	4,53	f	4,52	f	1,737	f	1,736
f	3,781	f	3,778	fff	1,705	fff	1,699
FF	3,649	FF	3,641	ff	1,693	ff	1,690
ff	3,406	ff	3,400	ff	1,684		
ff	3,317			fff	1,669		
ff	3,110	ff	3,105	ff	1,639	ff	1,639
f	3,006	f	3,002	fff	1,621	fff	1,622
F	2,968	F	2,963	ff	1,589	ff	1,589
f	2,918	f	2,911	fff	1,581	fff	1,578
ff	2,899	ff	2,894	fff	1,556	fff	1,556
f	2,843	f	2,841	ff	1,548	ff	1,547
ff	2,525	ff	2,523	fff	1,530	fff	1,526
m	2,495	m	2,494	fff	1,510	fff	1,512
fff	2,467	fff	2,475	ff	1,503	ff	1,502
ff	2,449	ff	2,445	ff	1,485	ff	1,484
ff	2,419	ff	2,414	fff	1,478	fff	1,474
ff	2,386	ff	2,386	ff	1,458	ff	1,457
m	2,357	m	2,355	fff	1,443	fff	1,443
m	2,348	m	2,346	fff	1,407	fff	1,406
fff	2,320			ff	1,395	ff	1,394
fff	2,304	fff	2,300	fff	1,381	fff	1,382
f	2,264	f	2,263	fff	1,375	fff	1,372
ff	2,255	ff	2,253	ff	1,340	ff	1,340
f	2,210	f	2,208	fff	1,331	fff	1,328
ff	2,131	ff	2,131	fff	1,312		
f	2,090	ff	2,089	ff	1,306	ff	1,305
m	2,076	m	2,074	fff	1,280		
ff	1,997	ff	1,995	fff	1,261		
m	1,978	m	1,976	fff	1,237	fff	1,238
fff	1,958	fff	1,958	fff	1,216	fff	1,215
f	1,951	f	1,949	fff	1,198		
f	1,933	f	1,933	ff	1,192		
fff	1,924	fff	1,922	ff	1,184	ff	1,184
fff	1,911	fff	1,911	fff	1,174	fff	1,174
f	1,891	f	1,889	fff	1,160	fff	1,161
ff	1,860	ff	1,859	ff	1,153	ff	1,153

TABLEAU II

Equidistances réticulaires en Å et intensités correspondantes de Ca C_2O_4, 2 1/4 H_2O (I) **et de la tige de Nopalxochia ackermanii** (Haw.) Knuth. (II)

I		II		I		II	
ff	8,72	ff	8.73	ff	1,696	ff	1,693
fff	6.32			fff	1,677		
FF	6,18	FF	6,17	fff	1,665		
F	4,42	F	4,42	ff	1,655		
fff	4,37			ff	1,623		
f	3,909	f	3,905	ff	1,580	ff	1,577
ff	3,681	ff	3,678	ff	1,565	ff	1,564
fff	3,597	fff	3,584	ff	1,555		
ff	3,390	fff	3,393	fff	1,532		
ff	3,161	ff	3,161	f	1,500	f	1,499
fff	3,107			ff	1,486	ff	1,484
m	3,091	m	3,092	ff	1,436	ff	1,436
f	2,816	f	2,813	fff	1,423	fff	1,421
FF	2,776	FF	2,774	f	1,389	f	1,388
fff	2,681	fff	2,676	fff	1,373	fff	1,371
f	2,427	f	2,422	fff	1,352	fff	1,349
ff	2,406	ff	2,403	ff	1,339	ff	1,337
fff	2,368	fff	2,364	fff	1,331	fff	1,328
ff	2,345	fff	2,341	f	1,320	f	1,319
fff	2,285	fff	2,281	ff	1,301	ff	1,298
m	2,242	m	2,239	fff	1,295		
ff	2,210	ff	2,208	fff	1,268	fff	1,266
fff	2,193	fff	2,188	fff	1,247		
m	2,120	m	2,118	ff	1,238	ff	1,235
ff	2,025	ff	2,024	fff	1,227	fff	1,226
fff	1,995	fff	1,995	fff	1,218	fff	1,217
m	1,959	m	1,957	fff	1,204	fff	1,200
f	1,899	f	1,896	ff	1,193		
m	1,837	m	1,837	ff	1,191	ff	1,191
fff	1,798	fff	1,796	fff	1,183		
ff	1,788	ff	1,786	fff	1,178		
fff	1,764	fff	1,759	ff	1,172	ff	1,171
ff	1,749	ff	1,749	fff	1,163		
ff	1,741	ff	1,739	f	1,151	f	1,149
fff	1,720			fff	1,133		
fff	1,714			ff	1,129		
				ff	1,117		

Le premier diagramme correspond au monohydrate CaC_2O_4, H_2O. Nous donnons à titre d'exemple celui obtenu avec la feuille de *Citrus medica* L.; les équidistances et les intensités correspondantes sont indiquées dans le tableau I et, en regard, nous portons celles de l'oxalate précipité en milieu neutre; les radiogrammes sont reproduits sur la Pl. I. Le deuxième spectre correspond à l'hydrate $CaC_2O_4, 2\ 1/4\ H_2O$ comme le montre le tableau II relatif au composé isolé par les auteurs ci-dessus mentionnés et à une tige de Cactacées, *Nopalxochia ackermanii* (Haw.) Knuth. (voir également Pl. I).

La comparaison des tableaux des équidistances réticulaires et des clichés montre l'identité absolue entre les composés qui se sont formés dans la cellule végétale et les sels précipités chimiquement. Quelques raies, extrêmement faibles manquent toutefois dans les diagrammes des plantes, ce qui s'explique par la dilution de la phase cristalline dans le milieu végétal.

Nous indiquons dans le tableau III la présence des deux hydrates par les signes $^{+++}$, $^{++}$, $^{+}$ dans l'ordre des intensités décroissantes (colonnes 1 et 2).

2. *Répartition des Oxalates*

A la lecture du tableau récapitulatif n° III, on remarque que le monohydrate est répandu dans de nombreuses familles très éloignées au point de vue systématique, aussi bien de Gymnospermes que d'Angiospermes. Le dihydrate se rencontre, parmi les Monocotylédones, chez les Liliacées (*Allium*), les Commélinacées (*Tradescantia, Zebrina, Setcreasea*) mais également dans les parenchymes des Dicotylédones (Bégoniacées, Cactacées, Solanacées).

Le spectre obtenu est caractéristique d'une espèce déterminée, il est identique quelle que soit la provenance du végétal; ainsi celui du monohydrate de *Citrus medica* L. de Tunisie ou des Canaries, du dihydrate chez *Begonia rex* Putz. de Meurthe-et-Moselle et de Seine. Il est rare qu'on

TABLEAU III

L'Oxalate de calcium chez les Phanérogames

		1 H_2O	2 1/4H_2O	Divers
		—	—	—
GYMNOSPERMES				
GNÉTALES				
Gnétacées				
Ephedra distachya L.	Tige	+++		
Ephedra helvetica C.A. Mey.	»	+++		
ANGIOSPERMES				
MONOCOTYLÉDONES				
SPADICIFLORES				
Lemnacées				
Lemna polyrhiza L.	Feuille	+++	+	
ENANTHIOBLASTÉES				
Commélinacées				
Tradescantia fluminensis Vell.	Feuille	+	+++	
Tradescantia albiflora Knuth. var. *aureo-vittata.*	»	+++	+	
— — var *albo-vittata* .	»	+++	+	
Tradescantia blossfeldiana Hort.	»	+	+++	
Tradescantia bengalensis Hort.	»	+++	+	
Tradescantia crassifolia Cav.	»	+	+++	
Tradescantia navicularis Ortgies	»	++	++	
Zebrina purpusii Brückn.	»		+++	
Zebrina pendula Schnizl.	»			T
Setcreasea purpurea Boom.	»	+	+++	
Setcreasea striata Hort.	»	++	+++	
LILIALES				
Liliacées	Feuilles			
Allium cepa L.	du bulbe		+++	
Allium sativum L.	»		+++	
Allium ascalonicum L.	»		+++	
Dioscoréacées				
Dioscorea bulbifera L.	Feuille			x
Amaryllidacées				
Hymenocallis calathina Nichols.	»			x

		1 H_2O	2 1/4H_2O	Divers
		—	—	—
DICOTYLÉDONES				
PIPERALES				
Pipéracées				
Piper nigrum L.	Feuille	+++	++	
SANTALALES				
Loranthacées				
Viscum album L.	Feuille	++		
POLYGONALES				
Polygonacées				
Rheum rhaponticum L.	Rhizome	++		
	Feujlle	+		
EUPARIÉTALES				
Bégoniacées				
Begonia rex Putz.	Feuille		+++	
Begonia fuchsioides Hook.	»		+++	
Begonia cathayana Hemsl.	»		++	
Begonia schmidtiana Regel.	»	traces	+++	
Begonia semperflorens-gracilis Link et Otto	»	traces	+++	
Begonia × *lucernoe* Wettst.	»		+++	
Begonia scandens Sw.	»		+++	
Begonia undulata Schott.	»		+++	
Begonia echinosepala Regel.	»	traces	++	
Begonia sanguinea Raddi.	»		+++	
Begonia angularis Raddi	»		+++	
Begonia heracleifolia Cham. et Schlecht.	»		+++	
Begonia incana Lindl.	»		+	
EUPHORBIALES				
Euphorbiacées				
Mercurialis annua L.	Tige			x
	Feuille			x
RUTALES				
Rutacées				
Citrus medica L.	Feuille	+++		
Citrus aurantium L.	»	+++		
Citrus decumana Murr.	»	+++		

		1 H_2O	2 1/4H_2O	Divers
		—	—	—
SAPINDALES				
HIPPOCASTANACÉES				
Aesculus hippocastanum L.	Tige	+++		
	Feuille	++		
CÉLASTRALES				
RHAMNACÉES				
Rhamnus frangula L.	Tige	++		
VITACÉES				
Vitis vinifera L.	Feuille	+		T
Parthenocissus quinquefolia (L.) Planch.	»	++		T
Cissus discolor Blume	»	traces	traces	
ROSALES				
LÉGUMINEUSES				
Pisum sativum L.	Fruit	+		
Bauhinia montana L.	Feuille	+++		
Cassia corymbosa Lam.	»	+		
OMBELLALES				
ARALIACÉES				
Hedera helix L.	»	+++		
Aralia × *Lizei* Hort.	»	++		
CACTALES				
CACTACÉES				
Nopalxochia ackermanii (Haw.) Knuth.	Tige		+++	
Phyllocactus × *wrayi* Hort.	»		+++	
Nopalea dejecta Salm-Dyck	»	+++	+	
Opuntia brasiliensis Haw.	»	+++	+	
Mammillaria elongata D.C.	»		+++	
Pereskia aculeata Mill.	»	+	traces	
MYRTALES				
MYRTACÉES				
Eucalyptus globulus Labill.	Feuille	+++	+	

+ quantité faible, ++ quantité moyenne, +++ quantité relativement abondante.
x diagramme inconnu, T tartrate.

trouve dans une espèce un seul hydrate; le plus souvent les deux oxalates coexistent dans une même plante avec une phase dominante, par exemple, celle du dihydrate chez *Tradescantia fluminensis* Vell., du monohydrate dans *Lemna polyrhiza* L. L'un des deux donne alors lieu à un diagramme plus intense que l'autre. Dans le cas de *Tradescantia navicularis* Ort., les spectres des deux hydrates ont même intensité.

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus lorsqu'on précipite chimiquement l'oxalate; dans les deux cas, il est fréquent d'obtenir simultanément le mélange des deux hydrates.

La formation des oxalates résulte de facteurs spécifiques, sans doute, en particulier de la composition du suc cellulaire. Après précipitation, l'hydrate ne subit pas de transformation, le meilleur exemple que l'on puisse donner est celui des feuilles externes du bulbe d'*Allium cepa* L. qui contiennent dans l'épiderme des cristaux quadratiques correspondant à CaC_2O_4, 2 1/4 H_2O; à six ans d'intervalle, le même échantillon nous a fourni deux diagrammes identiques. Il en est de même en ce qui concerne certaines Cactacées: *Nopalxochia ackermanii* (Haw.) Knuth, *Nopalea dejecta* Salm-Dyck, *Opuntia brasiliensis* Haw., *Mammillaria elongata* D.C., pour lesquelles l'aspect des spectres n'a pas été modifié après une période de quatre ans. Les diagrammes sont les mêmes, qu'il s'agisse de la plante sèche pulvérisée ou des tissus corticaux de la tige, simplement pressés entre des feuilles de papier filtre. Ainsi, le dihydrate, peu stable dans les conditions ordinaires lorsqu'on l'obtient *in vitro*, ne subit au contraire aucune modification dans un milieu biologique, comme le révèle l'examen des échantillons conservés à sec.

Il convient de rechercher si des différences se manifestent à l'intérieur d'un même genre, on note souvent que différentes espèces contiennent la même phase dominante, tel est le cas notamment des *Ephedra* et des *Citrus* dont les diverses espèces analysées contiennent le monohydrate, des *Allium* et des *Begonia* caractérisés par la présence du

dihydrate. Mais des exceptions se produisent, en effet, dans les Commélinacées, la phase dominante varie selon les espèces, le monohydrate chez *Tradescantia albiflora* Knuth (variétés *aureo-vittata* et *albo-vittata*), *Tradescantia bengalensis Hort.*, le dihydrate dans *Tradescantia blossfeldiana* Hort., *Tradescantia crassifolia* Cav., *Zebrina purpusii* Bruckn., *Setcreasea purpurea* Boom., *Setcreasa striata* Hort.

Le diagramme de la tige de *Mercurialis annua* L. se distingue par un système de raies différent, qui n'a pas été identifié à une substance connue.

Il nous a semblé utile de compléter les résultats précédents par l'analyse détaillée d'une famille, capable de fournir d'utiles indications concernant la répartition de l'oxalate de calcium. L'une de celles qui se prêtent le mieux à de telles investigations est la famille des Solanacées où cette substance est très fréquente.

3. *L'oxalate de calcium dans la feuille des Solanacées*

Les Solanacées constituent une importante famille de plantes, le plus souvent herbacées. Les inflorescences, très diverses, correspondent à des groupements de fleurs actinomorphes, avec une tendance à la zygomorphie et à l'avortement d'une des cinq étamines. Le gynécée comprend deux carpelles. Les caractères de la corolle (pentamère comme le calice) et des étamines mais surtout la nature du fruit et la forme de l'embryon permettent de distinguer parmi les Solanacées essentiellement quatre tribus: Atropées, Hyoscyamées, Cestrinées et Salpiglossidées. Elles contiennent de l'oxalate de calcium à l'état de petits cristaux remplissant des cellules sableuses situées dans les parenchymes et parfois accompagnés de prismes ou de mâcles.

Nous avons choisi un certain nombre de représentants de chaque tribu et de préférence plusieurs espèces d'un même genre. Les résultats de l'analyse des feuilles ont été groupés dans le tableau IV, quelques radiogrammes sont reproduits sur la Pl. I.

TABLEAU IV

L'Oxalate de calcium dans la feuille des Solanacées

	1 H_2O	21/4H_2O	Divers
	—	—	—
ATROPÉES			
Lycopersicum esculentum L.	++	+	
Solanum tuberosum L.	++	++	
Solanum dulcamara L.	+		
Solanum nigrum L.			A
Solanum nigrum L. var. *villosum*			A
Solanum sodomeum L.	+++	+	
Solanum pyracanthum Jacq.	+++	traces	
Solanum sisymbrifolium Lam.	+++	traces	
Solanum aviculare Forst.			A
Solanum atropurpureum Schrank	+++		
Solanum heterodoxum Dun.	+++	+	
Solanum macrocarpum L.	+++	+	
Solanum melongena L.	+++	traces	
Solanum marginatum L.	++	+	
Solanum aethiopicum L.	++	+	
Solanum pseudocapsicum L.	++		
Cyphomandra betacea Sendt.	++	++	
Physalis alkekengi L.	++	++	
Physalis aequata Jacq.	+++	++	
Physalis francheti Mast.	++	++	
Physalis lanceifolia Nees	++	traces	
Physalis philadelphica Lam.	+++	++	
Physalis angulata L.	+++	+++	
Physalis peruviana L.	+++	traces	
Physalis pubescens L.	+++		
Capsicum annuum L.	+++	++	
Capsicum baccatum L.	+++	+++	
Capsicum nigrum Willd.	+++	++	
Nicandra physaloides Gaertn.		+ +	
Salpichroa rhomboidea Miers		++	
Lycium chinense Mill.	++	traces	
Lycium europaeum L.	++	++	
Lycium barbarum L.	+++	++	
Atropa belladonna L.	+++	++	

	1 H_2O	2 1/4H_2O	Divers
	—	—	—
HYOSCYAMÉES			
Datura stramonium L.	++	+	
Datura metel L.	++	+++	
Datura inermis Jacq.	+++	+++	
Datura fastuosa L.	+	traces	
Datura arborea L.	+++	++	
Scopolia lurida Dun.	++	++	
Scopolia carniolica Jacq.		+++	
Hyoscyamus niger L.		++	
Hyoscyamus albus L.		traces	
CESTRINÉES			
Juanulloa aurantiaca Otto et Dietr.	+++	+	
Nicotiana glauca R. Graham	++	traces	
Nicotiana rustica L.			A
Nicotiana tabacum L.	++		
Nicotiana paniculata L.			A
Nicotiana chinensis Fisch.			A
Nicotiana plumbaginifolia Viv.	+		
Nicotiana tomentosa Ruiz et Pav.	+++	+	
SALPIGLOSSIDÉES			
Petunia violacea Lindl.			A
Petunia hybrida × Hort.			A
Schizanthus pinnatus Ruiz. et Pav.			A
Browallia demissa L.		+	x
Browallia viscosa H.B. et K.			x

+ quantité faible, ++ quantité moyenne, +++ quantité relativement abondante.
A amorphe, x diagramme inconnu.

La présence des deux hydrates semble un phénomène général dans les deux premières tribus. Chez les *Atropées,* l'étude du genre *Solanum* montre une prédominance marquée du monohydrate, à l'exclusion totale du dihydrate dans *Solanum atropurpureum* Schrank. Il y a lieu de remarquer que le spectre de rayons X de *Solanum nigrum* L. est amorphe, quelle que soit la provenance (Nancy, Dijon, Stromboli).

Les deux hydrates sont présents en quantité à peu près équivalente chez *Cyphomandra betacea* Sendt., *Physalis alkekengi* L., *Physalis aequata* Jacq., *Physalis francheti* Mast., *Physalis philadelphica* Lam., *Physalis angulata* L., *Capsicum annuum* L., *Capsicum baccatum* L., *Capsicum nigrum* Willd.

Ces deux hydrates se retrouvent aussi en proportions variables, fréquemment mélangés l'un avec l'autre chez les *Hyoscyamées.*

En ce qui concerne les *Cestrinées* et les *Salpiglossidées,* les diagrammes sont généralement moins nets, toutefois le monohydrate a été mis en évidence dans *Juanulloa aurantiaca* Otto et Dietr. et dans *Nicotiana tomentosa* Ruiz. et Pav.

Rappelons, à ce propos, que la tribu des Salpiglossidées présente, au point de vue botanique, des caractères si particuliers (les fleurs accusent une tendance à la symétrie bilatérale) que ces plantes ont été parfois classées parmi les Scrofulariacées où il n'y a généralement pas d'oxalate, il s'agit d'un groupe de transition qui semble donc à divers points de vue faire exception.

II. — TARTRATE DE CALCIUM ($Ca\ C_4\ H_4\ O_6$)

Les diagrammes effectués avec les Spermatophytes permettent de mettre en évidence, dans trois espèces, un autre sel de calcium, *le tartrate.* L'existence de cette substance a été depuis longtemps signalée mais son étude *in*

situ nous a permis de déterminer le degré d'hydratation du tartrate qui cristallise dans le suc cellulaire. Nous avons observé un tel spectre dans deux familles très éloignées du point de vue botanique, les Commélinacées et les Vitacées.

Les feuilles de *Vitis vinifera* L., celles de *Parthenocissus quinquefolia* (L.) Pl. et de *Zebrina pendula* Schnizl contiennent dans leur parenchyme du tartrate de calcium. L'oxalate de calcium l'accompagne le plus souvent, mais les raies caractéristiques de celui-ci se manifestent plus faiblement. La coexistence de plusieurs acides organiques est fréquente dans un organe végétal, il est au contraire exceptionnel que plusieurs sels se trouvent simultanément présents à l'état cristallisé.

L'existence du tartrate est indépendante des conditions du milieu extérieur puisque ce même résultat a été retrouvé dans des feuilles de *Vitis* de provenances diverses (Meurthe-et-Moselle, Lot, Algérie).

Le spectre obtenu avec une feuille de *Vitis vinifera,* comparé à celui d'un tartrate précipité chimiquement (tableau V et Pl. II) permet d'attribuer aux cristaux contenus dans les végétaux la formule $CaC_4H_4O_6, 4\ H_2O$; cet hydrate cristallise dans le système orthorhombique. On aperçoit, en outre, les raies les plus fortes caractéristiques de CaC_2O_4, H_2O.

Conclusion

Il n'est pas besoin de multiplier davantage le nombre des espèces pour montrer la variété de la distribution des sels organiques de calcium dans les différents groupes végétaux.

Il est remarquable que ces substances cristallines, qui résultent du métabolisme de la plante, présentent toujours, dans une espèce déterminée, les mêmes caractères chimiques. Leur composition semble fixée une fois pour

toutes, dans ce milieu biologique complexe. Certains de ces composés ont acquis une stabilité qui leur faisait généralement défaut *in vitro*.

La méthode d'investigation que nous utilisons peut mener à la mise en évidence de substances que l'observation microscopique est impropre à révéler ; l'étude des Equisétacées en offre un exemple significatif.

TABLEAU V

Equidistances réticulaires en Å et intensités correspondantes de Ca C_4 H_6 O_4, 4 H_2O (I) **et de la feuille de Vitis vinifera** L. (II)

I		II		I		II	
F	7,12	F	7,10	fff	2,488	fff	2,495
fff	6,95	fff	6,93	fff	2,455	fff	2,454
FF	6,65	FF	6,66	fff	2,356	fff	2,358
		fff	5,93	ff	2,347	ff	2,346
ff	5,63			ff	2,327	ff	2,326
		fff	5,624	ff	2,316	ff	2,316
m	5,28	m	5,28	fff	2,307	fff	2,303
m	4,81	m	4,81	fff	2,276		
f	4,59	f	4,59	m	2,248	m	2,244
fff	4,39			fff	2,228		
ff	4,22	ff	4,23	ff	2,219	ff	2,218
m	4,15	m	4,14	f	2,192	f	2,192
ff	3,961	ff	3,954	fff	2,173	fff	2,162
fff	3,869	fff	3,872	ff	2,156		
		fff	3,652	f	2,133	f	2,133
fff	3,561			fff	2,110		
ff	3,477	ff	3,472	fff	2,091		
fff	3,319	fff	3,317	ff	2,079		
ff	3,295	ff	3,304	fff	2,073	fff	2,073
fff	3,270			m	2,063	m	2,064
fff	3,183			ff	2,040	ff	2,038
fff	3,116	fff	3,109	fff	2,014	fff	2,014
f	3,069	f	3,071	fff	1,978	fff	1,977
F	3,029	F	3,029	f	1,961	f	1,961
		fff	2,965	ff	1,935	ff	1,937
fff	2,943			ff	1,894	ff	1,892
ff	2,929	ff	2,926	f	1,878	f	1,878
fff	2,912			ff	1,865	ff	1,865
fff	2,844	fff	2,839	ff	1,843	ff	1,844
fff	2,820	fff	2,820	fff	1,816	fff	1,811
fff	2,796	fff	2,795	ff	1,785	ff	1,786
ff	2,687	m	2,689	ff	1,635	ff	1,637
ff	2,658	ff	2,656	fff	1,588	fff	1,588
f	1,629	f	2,626	ff	1,564	ff	1,564
fff	2,590	fff	2,585	fff	1,539	fff	1,538
m	2,557	m	2,558	ff	1,463	ff	1,464
F	2,539	F	2,538	f	1,408	f	1,408
ff	2,516	ff	2,513	ff	1,318	ff	1,321

PLANCHE I

Diagrammes de diffraction relatifs aux deux hydrates de l'oxalate de calcium Ca C_2 O_4, H_2O et Ca C_2O_4, 2 1/4 H_2O.

1. Ca C_2 O_4, H_2O précipité chimiquement.

2. Feuille de *Citrus medica* L.

3. Ca C_2 O_4, 2 1/4 H_2O précipité chimiquement.

4. Tige de *Nopalxochia ackermanii* (Haw) Knuth.

5. Feuille de *Citrus medica* L.:
   Ca C_2 O_4, H_2O (+++)

6. Feuille de *Solanum pyracanthum* Jacq.:
   Ca C_2 O_4, H_2O (+++) + Ca C_2 O_4, 2 1/4 H_2O (traces)

7. Feuille de *Datura inermis* Jacq.:
   Ca C_2 O_4, H_2O (+++) + Ca C_2 O_4, 2 1/4 H_2O (+++)

8. Feuille de *Datura metel* L.:
   Ca C_2 O_4, H_2O (++) + Ca C_2 O_4, 2 1/4 H_2O (+++)

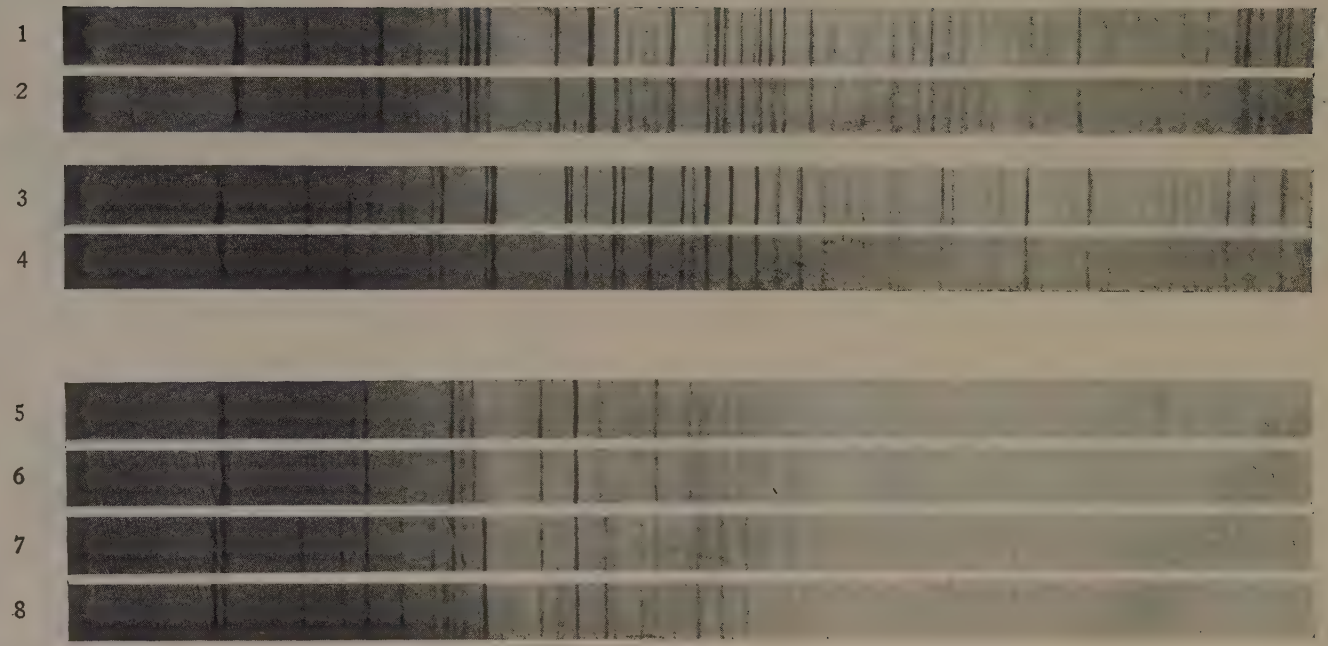

1
2
3
4
5
6
7
8

PLANCHE II

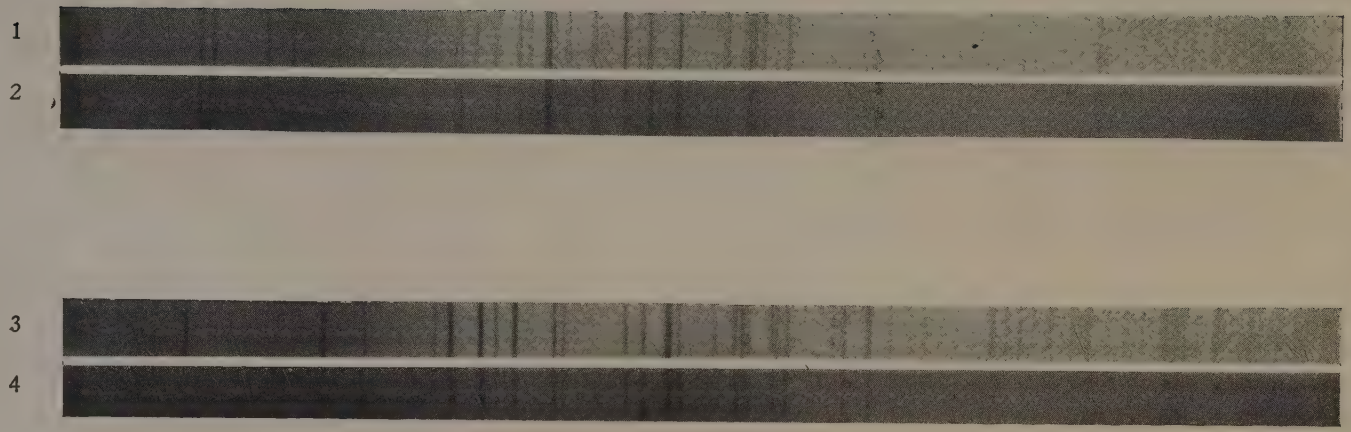
Diagrammes de diffraction relatifs au tartrate de calcium, Ca C_4 H_6 O_4 4 H_2O et au sulfate de calcium Ca SO_4, 2 H_2O.

1. Ca C_4 H_6 O_4, 4 H_2O précipité chimiquement.

2. Feuille de *Vitis vinifera* L.

3. Gypse de La Mure: Ca SO_4, 2 H_2O

4. Rameaux d'*Equisetum arvense* L. (La Mure).


1
2
3
4

CHAPITRE II

Le Sulfate de Calcium chez les Ptéridophytes

I. — LA PLANTE. LE MILIEU. CLASSIFICATION

Les Equisétacées constituent une famille de Ptéridophytes réduite au seul genre *Equisetum*, groupant vingt-trois espèces. Ces plantes vivaces possèdent un long rhizome rampant et rameux, situé à une profondeur variable (pouvant atteindre parfois 1 m.); aux différents nœuds naissent quelques racines. Sur ce rhizome, se développent, généralement au printemps, les tiges aériennes creuses (1) pourvues de cannelures qui portent, à chaque nœud, des verticilles de feuilles réduites à une gaine, concrescentes en une collerette qui entoure la tige; le plus souvent, des rameaux verticillés se forment à partir de bourgeons alternant avec les feuilles, naissant à partir d'une cellule épidermique.

Les organes reproducteurs apparaissent au sommet de tiges ; certaines espèces ont des tiges fertiles spéciales d'aspect différent de celui des organes stériles; elles se développent les premières, dépourvues de chlorophylle et de rameaux, et disparaissent après la dissémination des spores, alors que se forment seulement les organes stériles (*Equisetum arvense* L., *E. telmateia* Ehrh.). Dans d'autres espèces (*E. silvaticum* L. notamment), les tiges fertiles verdissent et se ramifient après la sporaison, elles

(1) Dans quelques espèces, elles sont persistantes pendant l'hiver.

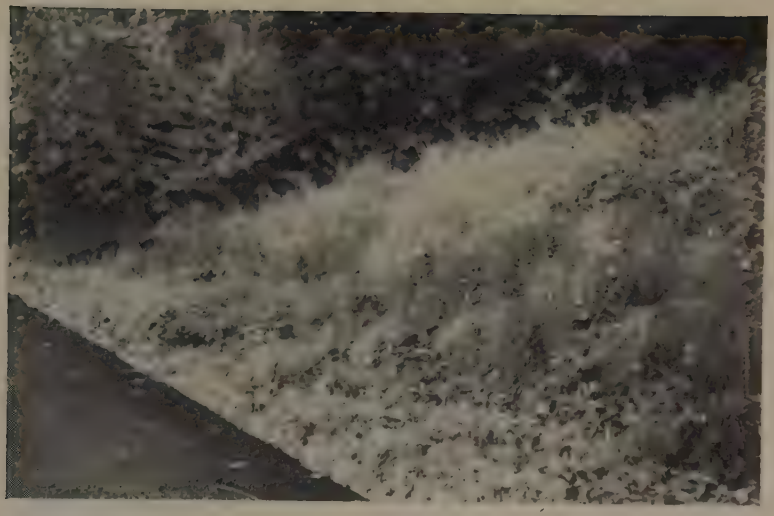
PLANCHE III

Equisetum telmateia (Ehrh.)

1. Une station à *Equisetum telmateia* (Ehrh.) Custines (M.-et-M.), sol marneux, très humide.

2. Quelques tiges stériles vivant dans cette station.

III



1

2

sont contemporaines des stériles; dans un autre groupe, les tiges toutes semblables paraissent en même temps. L'épi sporifère est formé de nombreux verticilles de petites feuilles rapprochées et profondément modifiées: ce sont des écussons hexagonaux portant à leur face interne de cinq à dix sporanges.

Les Equisétacées se rencontrent dans toutes les régions du globe, mais surtout dans les zones froides ou tempérées. Elles vivent dans des lieux humides ou dans l'eau. Un certain nombre d'espèces prolifèrent dans les terrains marécageux ou humides: champs, prairies, fossés, berges de rivières ou de canaux... (*Equisetum arvense* L., *E. telmateia* Ehrh., (Pl. III), *E. palustre* L.), d'autres se développent surtout aux abords de bois et de pâturages humides (*E. silvaticum* L., *E. pratense* Ehrh.). *E. fluviatile* L. vit dans les eaux tranquilles peu profondes (ruisseaux, étangs); dans les sables et graviers humides ou les alluvions, on trouve *E. hiemale* L. et *E. ramosissimum* Desf. Différentes espèces, notamment *E. telmateia* et *E. hiemale* semblent rechercher des stations ombragées. Il est à noter également que la plupart vivent sur des sols siliceux, mais aussi calcaires.

Il nous a paru judicieux d'étudier les diverses espèces européennes, choisissant de préférence celles provenant de stations françaises; nous avons récolté dans des régions très différentes, des plantes qui se développent sur des terrains de composition variée.

Les auteurs qui se sont intéressés à cette question ne sont d'accord ni sur la définition et le nombre des espèces, ni sur la terminologie. Nous avons, en règle générale, adopté celle utilisée par A. Fiori [100] et A. Lawalrée [101], sans négliger pour autant les travaux antérieurs de systématique que l'on trouve, en partie, résumés dans la thèse de L. Deblock [96]. Nous n'avons pas cru devoir nous préoccuper de la distinction des nombreuses variétés et formes sur lesquelles l'accord est loin d'être réalisé.

Les espèces sélectionnées, qui sont mentionnées dans le tableau VI se répartissent entre deux groupes auxquels certains auteurs attribuent la valeur d'un sous-genre.

Dans le premier (*Euequisetum*) les plantes possèdent des tiges fertiles annuelles disparaissant au plus tard en automne, les stomates sont situés au même niveau que les autres cellules épidermiques, les épis sont obtus. Au contraire, les *Equisetum* réunis dans le sous-genre *Hippochaete* ont des tiges fertiles persistant pendant l'hiver, les stomates sont situés au fond de dépressions, les épis sont apiculés.

II. — EXAMEN AUX RAYONS X

Nous avons utilisé l'examen aux rayons X pour l'étude des constituants minéraux; les diagrammes sur le monochromateur nécessitent un temps de pose de cinq heures environ.

Les Prêles sont séchées à l'air; le plus souvent l'échantillon est constitué par un fragment de la plante entière: tige stérile, rameaux et feuilles (à l'exclusion des organes souterrains). Il est intéressant, en outre, d'étudier, dans une espèce commune (*Equisetum arvense*) les diverses parties de l'appareil végétatif ainsi que de comparer les tiges stérile et sporifère d'une même espèce (*E. arvense*, *E. telmateia*).

A. — Diverses espèces

Un ensemble de raies nettes apparaît dans les diagrammes fournis par plusieurs espèces: les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes permettent d'identifier le *gypse*: $Ca\,SO_4, 2\,H_2O$. En effet, on retrouve dans le spectre, les raies les plus intenses du gypse naturel ou précipité chimiquement. Celui-ci cristallise dans le système monoclinique.

Comme exemple nous donnons dans le tableau VII les distances réticulaires et les intensités correspondantes pour les rameaux d'*Equisetum arvense* et pour un échantillon de gypse naturel provenant de La Mure. (Pl. II).

TABLEAU VI

Examen aux rayons X des Equisétacées

	Station	Gypse	Divers
I. *Subg.* Euequisetum Sadebeck			
Sect. Vernalia A. Braun.			
Equisetum telmateia Ehrh.	Assat (B.-Pyr.)	+++	
= *maximum* Auct. non Lamk.	Bedeilhac (Ariège)	+++	
	Bezange (M.-et-M.)		A
	Custines (M.-et-M.)	+++	
	Dijon	+++	
	Fronsacq (Hte-G.)	+++	×
	Messein (M.-et-M.)		×
Equisetum arvense L.	Ancy-sur-Moselle (Mos.)	+++	
	Champsaur (Htes-A.)	+++	
	Erstein (B.-Rh.)	+++	
	Heidelberg (Allemagne)	+++	
	La Mure (Isère)	+++	
	Laxou (M.-et-M.)	+++	
	Royaumont (S.-et-O.)	+++	
	Dijon	+++	
Sect. Subvernalia A. Br.			
Equisetum silvaticum L.	Dijon	+	
	Forêt de Bialovieja (Pologne)	+	
	Seppala (Finlande)	+	
Equisetum pratense Ehrh.	Forêt de Bialovieja	+++	
Sect. Aestivalia A. Br.			
Equisetum palustre L.	Coutainville (Manche)	+++	
	Erstein (B.-Rh.)	+++	
	Paris (Jardin bot. Pharmacie)	+++	
Equisetum fluviatile L.	Caen (Jardin bot.)	+++	
= *limosum* L.	Col de La Perche	+++	
	Paris (Jardin bot. Pharmacie)	+++	

	Station	Gypse	Divers
II. *Subg.* Hippochaete Milde			
Sect. Hyemalia A. Br.			
Equisetum hiemale L.	Schirrhein (B.-Rh.)		A
	Paris (Jardin bot. Pharmacie)		A
Equisetum trachyodon A. Br.	Lingolsheim (B.-Rh.)		A
Equisetum ramosissimum Desf.	Ceilhes (Hérault)	+	
— var. *campanulatum* Trev.	Ceilhes (Hérault)	+	
	Biarritz	+	
Equisetum variegatum Schleich.	Dijon		A
	Fronsacq (Hte-G.)	+	

+ quantité faible, ++ quantité moyenne, +++ quantité relativement abondante

A amorphe, × raies supplémentaires.

TABLEAU VII

Equidistances réticulaires en Å et intensités correspondantes de Ca SO_4, 2 H_2O (I) et des rameaux d'Equisetum arvense L. (II)

I		II		I		II	
F	7,61	F	7,58	ff	1,899	ff	1,896
FF	4,28	FF	4,27	fff	1,881	fff	1,877
ff	3,810	ff	3,798	fff	1,864		
fff	3,175	fff	3,159	ff	1,812	ff	1,809
m	3,062	m	3,065	ff	1,798		
F	2,873	F	2,870	ff	1,778	ff	1,779
f	2,788	ff	2,785	fff	1,685		
m	2,683	m	2,680	ff	1,665	ff	1,662
fff	2,592	fff	2,590	fff	1,647		
f	2,494	f	2,493	ff	1,621	ff	1,618
ff	2,452	ff	2,452	fff	1,552	fff	1,549
fff	2,403	fff	2,405	ff	1,438	ff	1,438
fff	2,287	fff	2,309	fff	1,418		
ff	2,218	ff	2,214	ff	1,402		
fff	2,154	fff	2,158	ff	1,366	ff	1,362
f	2,087	f	2,090	ff	1,324	ff	1,321
f	2,077	f	2,073	fff	1,277	fff	1,275
ff	2,045	ff	2,047	fff	1,247	fff	1,248
fff	1,992	fff	2,000	ff	1,202	ff	1,202
ff	1,954	ff	1,951	fff	1,140	fff	1,141

La lecture du tableau VI révèle qu'en général la présence ou l'absence de gypse est caractéristique d'une *espèce,* quelle que soit la station où celle-ci a été récoltée; par conséquent, l'existence de cette substance à l'état cristallin semble dépendre davantage des propriétés spécifiques que de la composition chimique d'un sol déterminé. Ceci est particulièrement net dans le cas d'*Equisetum arvense* où l'on trouve toujours du gypse dans les régions les plus variées. D'autre part, lorsqu'il a été possible de trouver deux espèces coexistant dans une même station, les résultats ont confirmé ce point de vue (*Equisetum telmateia, Equisetum variegatum* à Fronsacq).

En définitive, la présence de $CaSO_4$, 2 H_2O semble être un phénomène constant dans quatre espèces: *Equisetum arvense, E. pratense, E. palustre, E. fluviatile* (1); ces résultats coïncident avec les analyses faites par les anciens auteurs, sauf en ce qui concerne *E. arvense* dans lequel le sulfate de calcium n'avait pas été trouvé. Remarquons toutefois que l'on ne peut être sûr des espèces étudiées antérieurement.

En ce qui concerne *E. telmateia,* le gypse a été mis en évidence dans un certain nombre d'échantillons de provenances très diverses, mais il peut faire défaut; parfois, apparaissent, dans le diagramme, des raies caractéristiques d'une substance étrangère.

Nous trouvons du gypse mais en faible quantité dans *Equisetum silvaticum* ainsi que dans *E. ramosissimum* (2).

Cherchant à regrouper ces résultats, nous remarquons une certaine homogénéité pour une même tribu, ceci est particulièrement net dans les sections « *Vernalia* » et

(1) Selon A. Lawalrée, la dénomination *E. fluviatile* L. doit se substituer à *E. limosum* L.; en effet, des deux adjectifs employés par Linné pour désigner la même espèce, *fluviatile* est le premier cité (il concerne les tiges ramifiées, tandis que *limosum* s'applique aux tiges simples).

(2) Les botanistes considèrent actuellement qu'*E. campanulatum* Poir. est en réalité *E. ramosissimum* var *campanulatum* Trev. L'étude de la composition chimique (le diagramme de cette variété est identique à celui d'*E. ramosissimum*) nous semble un argument supplémentaire qui confirme ce point de vue.

« *Aestivalia* », où l'on décèle toujours du gypse, il semble que seule une différence d'ordre quantitatif intervienne dans la section « *Subvernalia* ». Le gypse, toujours présent dans les *Euequisetum* apparaît rarement dans les *Hippochaete*, en particulier il ne semble pas se former dans *E. hiemale*, ni dans *E. trachyodon*.

B. — **Les organes du végétal**

Nous avons par ailleurs analysé les différents organes d'une même plante en séparant la tige, les rameaux et les feuilles d'*Equisetum arvense* et d'*Equisetum telmateia*; bien que l'on en trouve dans les diverses parties de l'appareil végétatif, le gypse est plus abondant dans les rameaux. Par contre, cette substance ne se forme pas dans les organes souterrains (rhizome et racine).

En isolant les différentes zones des rameaux d'*Equisetum arvense* on constate que le gypse se trouve en quantité plus importante dans l'épiderme que dans l'écorce; il ne semble pas se former dans le cylindre central.

La comparaison des tiges stériles et fertiles peut présenter un intérêt. Seules les quatre premières espèces mentionnées dans le tableau possèdent des organes distincts se développant à des époques différentes.

Nous avons choisi *Equisetum telmateia* (Custines et Ancy-sur-Moselle); *E. arvense* (Pont de Pany, Côte-d'Or); *E. silvaticum* (Dijon). En outre, parmi les plantes dont les tiges sont toutes semblables, nous avons récolté des individus à l'époque où ils possèdent des organes sporifères, appartenant aux espèces *E. fluviatile* (La Chapelle, Ain) et *E. variegatum* (Dijon).

Nous avons examiné séparément la tige, les gaines et l'épi sporifère terminal en isolant les écailles fertiles de l'axe.

Dans ces organes fertiles, la présence du gypse n'a été nettement décelée que dans *E. arvense*, il n'y en a géné-

ralement pas dans *E. telmateia* (sauf dans les gaines). Un autre diagramme est obtenu aussi bien avec l'épi sporifère que la tige. On retrouve les mêmes raies dans *E. silvaticum* tandis qu'*E. variegatum* ne présente aucune substance cristallisée.

La silice, dont l'existence dans les Prêles est incontestable, n'apparaît dans les diagrammes de rayons X que sous forme d'une bande floue difficilement identifiable, il faut penser qu'elle est amorphe aux rayons X.

III. — ANALYSES CHIMIQUES

Il nous a semblé indispensable d'effectuer une vérification au moyen de l'analyse chimique ; les plantes fraîches ont d'abord été séchées à l'air puis calcinées. Les résultats des dosages effectués au Laboratoire municipal d'analyse de Paris sont indiqués dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Analyse quantitative d'Equisetum arvense et d'Equisetum ramosissimum

Plante entière	SiO_2	Ca O	Mg O	S	en g p. 100 g de mat. sèche
Equisetum arvense	—	—	—	—	
Ancy-sur-Moselle	34,4	17,6	3,6	1,63	

Rameaux	S		
Equisetum arvense	1er échantillon	2e échantillon	Moyenne
Ancy-sur-Moselle	1,75	1,91	1,83
Champsaur	1,56	1,55	1,56
La Mure	2,13	2,11	2,12
Royaumont	1,90	1,93	1,91
Equisetum ramosissimum			
Ceilhes	0,85	0,91	0,88

L'analyse chimique confirme la présence dans *Equisetum arvense* de quantités notables de silice et de calcium ; les valeurs sont à rapprocher de certains chiffres qui ont été obtenus par plusieurs chimistes. Il convient toutefois

de faire remarquer le peu de précision de certaines données : ainsi, selon KIRSCHLEGER cité par A. SOSA [103], la teneur en silice totale des Prêles varie entre des limites très larges, de 31 à 95 %, dans les cendres.

En ce qui concerne le soufre, le pourcentage varie, dans les espèces analysées de 0,8 à 2,1 % (1). Ces dernières données peuvent se traduire par une teneur de 4,3 à 11,33 % en $Ca\,SO_4,\,2\,H_2O$, ce qui justifie les diagrammes obtenus dont les intensités augmentent avec la proportion de soufre. Ainsi *Equisetum ramosissimum* a donné un spectre faible (0,88 % de soufre) tandis que dans le cas d'*Equisetum arvense* (La Mure) nous avons, au contraire, obtenu un radiogramme intense (2,12 % de soufre) (2).

IV. — UTILISATION THÉRAPEUTIQUE DES ÉQUISÉTACÉES ROLE DU SULFATE DE CALCIUM

Il est permis de se demander si la présence de sulfate de calcium dans le végétal n'est pas en partie responsable de ses propriétés pharmacodynamiques. Les Prêles ont, de longue date, figuré parmi les plantes officinales de la pharmacopée française, actuellement elles ne sont plus inscrites au Codex mais, dans certaines régions, on les récolte encore pour un usage médicinal. On leur a reconnu des propriétés diurétiques (dues en grande partie au potassium ainsi qu'à l'acide gallique) et hémostatiques [93 et 98] ; elles ont été utilisées pour lutter contre la déminéralisation chez les tuberculeux en raison de leur teneur en silice.

Le sulfate de calcium pourrait, en partie, expliquer l'action diurétique des *Equisetum*, ajoutant son effet à celui des substances déjà mentionnées (il est bien connu que les eaux sulfatées calciques sont diurétiques).

(1) Selon G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, la teneur en soufre ne dépend pas seulement du milieu mais aussi des besoins spécifiques et de l'aptitude à les satisfaire (cité par M. JAVILLIER [184]).

(2) En exprimant les résultats en $Ca\,SO_4,\,2H_2O$, nous ne tenons pas compte du soufre à l'état de molécules organiques, qui n'est pas connu. Les chiffres indiqués expriment donc un ordre de grandeur relatif.

On peut se demander également s'il faut attribuer à la présence du sulfate de calcium les propriétés hémostatiques des *Equisetum*. Il était en effet généralement admis que le calcium à l'état d'ions participe au mécanisme de la coagulation en agissant comme catalyseur. Quick et Stefanini [103] toutefois, ont réfuté cette théorie qui ne repose pas sur des faits expérimentaux; ces auteurs estiment que le calcium participe à la formation d'un composé essentiel pour la production de la thrombine.

Conclusion

La famille des Equisétacées qui a pu faire l'objet d'une étude assez complète, eu égard au nombre relativement réduit de représentants, confirme certaines conclusions formulées à propos de nos recherches sur les sels organiques de calcium.

Le nombre et la diversité des expériences réalisées nous permettent de penser que la présence d'un sel de calcium, et parfois même sa teneur dans un végétal, dépendent bien davantage de facteurs spécifiques, endogènes, que de la composition du milieu extérieur dans lequel celui-ci se développe.

L'idée d'une relation entre les espèces et leur composition chimique a été entrevue depuis longtemps; déjà A.-P. de Candolle [27] estimait que l'on pouvait, à l'aide de critères biochimiques, tirer des conclusions taxinomiques. Certains auteurs, tels J. Hutchinson [41] n'ont pas hésité à imaginer une classification fondée sur de telles considérations, ce qui en pratique est impossible: une même substance se rencontre dans des groupes fort éloignés. Mais si, à considérer des exemples trop vastes, les notions acquises à l'aide de l'analyse chimique offrent un intérêt limité, il n'en est pas de même à l'échelon d'une famille à laquelle la présence d'un même composé peut conférer une homogénéité. Et surtout dans une même famille lorsqu'on

s'adresse à ces microentités que sont le genre et l'espèce, les données fournies par la chimie sont d'un appoint non négligeable.

Dans les exemples que nous avons envisagés, nos résultats ont abouti à renforcer nos connaissances systématiques, en les précisant, avec parfois des exceptions inexpliquées.

La classification peut donc être précisée en faisant appel à des caractères différents de ceux que fournit l'étude morphologique et structurale, sans toutefois, dans la majorité des cas, que ceux-ci se trouvent infirmés. L'étude du carbonate de calcium chez les Algues va nous permettre de confirmer ce point de vue.

TROISIÈME PARTIE

LE CARBONATE DE CALCIUM CHEZ LES THALLOPHYTES

Les Algues calcaires offrent l'exemple le plus typique d'incrustation que l'on rencontre dans le règne végétal: il s'agit d'une véritable surcharge qui modifie l'aspect de la plante et lui donne sa physionomie particulière.

Le terme d'Algue calcaire ne correspond pas à une entité systématique, les espèces se répartissent entre différentes classes: Rhodophycées, Chlorophycées et Phéophycées. La précipitation de calcaire se produit également chez les Cyanophycées, groupe dont la position systématique est discutée.

Dans la famille des Corallinacées, la présence de carbonate de calcium est un phénomène général donnant à ce groupe une grande homogénéité en dépit d'une extrême diversité de formes: thalles crustacés ou arborescents libres fixés sur les rochers ou épiphytes. La membrane pecto-cellulosique subit une modification chimique, le calcaire imprègne la couche cellulosique à l'état de microcristaux qui, en raison de leur taille, ne peuvent être décelés au microscope.

Dans les autres groupes, il s'agit d'un phénomène différent, un dépôt de calcaire se fait généralement à l'extérieur de la cellule, une incrustation apparaît à la surface du thalle; le carbonate de calcium peut précipiter également dans un mucilage sécrété par la plante.

CHAPITRE I

Etude biogéographique des Algues calcaires en Méditerranée occidentale

Les Corallinacées sont répandues dans toutes les mers du globe, sous toutes les latitudes et aux différents étages. Les autres familles sont absentes des mers froides. Il nous a semblé intéressant de considérer ces Algues en relation avec le milieu dans lequel elles se développent et avec les formes littorales sur lesquelles elles se fixent.

Cette étude biogéographique a été entreprise sur le littoral de la Méditerranée occidentale, mer tempérée sans marées. Les régions prospectées, Golfe de Gênes [140], presqu'île d'Antibes [218], îles Baléares (Majorque et Ibiza) [167] n'ont jusqu'à présent que fort peu retenu l'attention des géographes ; de leur côté, les botanistes ne s'y sont livrés qu'à des recherches limitées et parfois anciennes.

Ces zones ont, d'autre part, été choisies en raison de leur diversité lithologique ; en outre, chacune d'elles présente une grande variété de matériaux sur une faible distance. Il est possible de reconstituer, en relation avec le substrat géologique, la zonation des formes littorales ainsi que l'étagement des végétaux qui y vivent. Auparavant, il n'est pas inutile de préciser les conditions climatiques et hydrologiques qui se trouvent réalisées.

I. — LE MILIEU LITTORAL ET MARIN

A. — Conditions climatiques et hydrologiques

L'étude des facteurs climatiques, hydrologiques et structuraux s'impose dans la mesure où ceux-ci influent sur la répartition des Algues en relation avec les formes littorales.

Les observations météorologiques effectuées par la station de Monaco (Musée Océanographique) et la station portuaire du Golfe de Gênes, rassemblées dans les tableaux IX et X, permettent de faire apparaître les variations régionales du milieu atmosphérique et marin, dans le cadre de la zone climatique méditerranéenne (1).

La température de l'air présente des variations importantes d'une année à l'autre, notamment à la saison froide. Ces écarts s'expliquent en partie par la violence et le changement de direction des vents. Les températures d'automne et d'hiver sont relativement basses (10° environ aux îles Baléares et à Antibes; 8° à peine sur le golfe de Gênes). Malgré des étés plus chauds aux Baléares (27° en août) qu'à Antibes et sur le golfe de Gênes (24°), l'amplitude thermique moyenne annuelle est de l'ordre de 15 à 16°. En toute saison, sauf deux à trois mois en été, la température de l'air reste inférieure à celle de l'eau de mer.

L'insolation, considérable en été, est responsable de la rareté de la végétation dans les étages supralittoral et intertidal et du changement de teinte des Algues calcaires, qui blanchissent. Elle reste importante cependant à la saison froide.

En automne et en hiver, dominent les *vents* de Nord, Nord-Est, Nord-Ouest, liés au déplacement de masses d'air polaire; au printemps et en été, ce sont ceux du Sud, Sud-Est, Sud-Ouest qui soufflent avec le plus de violence,

(1) L'insuffisance de documents relatifs aux Iles Baléares ne nous a pas permis d'établir un tableau d'ensemble suffisamment précis.

TABLEAU IX

Observations météorologiques de la station de Monaco (Musée Océanographique)

	Janv.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Année
Température de l'air: (en °C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— Moyenne 1950	10,4	11,4	12,8	12,9	18.5	22,3	25,7	24,4	21,4	17,9	14.9	9,7	16,8
— Moyenne de la période 1911-1950	10,15	10,43	11,88	13.80	17,12	20,75	23,31	23.68	21,5	17,64	13,99	11,23	16,3
Insolation: (en h.)													
— Total 1950	133	130	208	202	271	333	321	276	234	197	176	95	2.576
— Moyenne 17 ans (1927-42; 1950)	152,3	159,5	184,3	205,7	247,9	285,4	326,4	302,4	227.9	201,5	156,4	133,1	2.583,2
Vents:													
— Vitesse (en m/sec)													
— Moyenne 1911-50	3,2	3,7	3,9	4,1	2,8	3,0	3,0	2,5	3,2	3,8	3,4	3,3	3,3
Précipitations: (hauteur en mm)													
— Total 1950	2,8	128,1	18,6	85,1	15,2	0,0	0,0	63,2	43.4	22,3	188.8	112,1	679,6
— Moyenne 1911-1950	70,7	62,7	83,6	60,9	61,1	29,6	15,6	26,2	65,6	109,8	111,4	87,0	784,2
Température de l'eau de mer en surface: (en °C)													
— Moyenne 1907-14	13,72	12,95	12,94	13,84	16,82	19,85	21,85	24,42	22.65	12,85	17,05	14,68	17,56
Variation du niveau de la mer: (en cm)													
— Moyenne de la période 1902-18; 1920-21 ...	26	23	24	18	8	16	18	13	13	18	22	25	18,7

TABLEAU X

Observations météorologiques de la station portuaire de Gênes

	Janv.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Année
Température de l'air: (en ° C)													
— Moyenne 1956	8,32	8,50	8.93	11,85	18,04	19,27	22.81	23.30	20,94	15,64	10,11	8,63	14,11
— Moyenne de la période 1901-1930	7.88	8,25	10.96	13,65	17,59	21,32	23,78	24,03	21,25	16,73	11,85	9,27	15.52
Insolation: (en calories/cm²/24 h.)													
— Moyenne 1956	117,86	195,21	207,61	288,31	409,96	423,91	434,41	387,88	318,07	200,69	99,37	75,24	263.21
Vents marins et terrestres:													
— Vitesse (en km/h)													
— Moyenne 1956	7,1	10,1	7,0	7,7	6,4	7,0	6.6	7,2	6,6	6,1	7,9	6,0	7,2
— Direction dominante en 1956 (en %):													
N - NE - NW	67	93,8	62,6	33.3	30,5	28,3	14,8	16,9	46,4	48,5	82,8	69,9	49,2
S - SE - SW	25,3	4,1	27,8	58,9	56,9	52,8	62,5	63,7	36,5	39,8	17,2	22,4	39,4
Calme	7,7	2,1	9,6	7.8	12,6	18,9	22.7	19,4	17,1	11,7	/	7,7	11,4
Précipitations: (hauteur, en mm)													
— Total 1953	19,4	7,2	5,4	41,6	27,4	99,6	36 2	55,0	489	219,2	22,2	184,8	1207
— Total 1956	155,8	15,4	198,8	139,4	51,8	91.8	12,8	3,8	74,2	83,2	80,2	15	923
Température de l'eau de mer en surface: (en ° C)													
— Moyenne 1956	12,54	11,78	12,21	13,59	17,70	20,74	23,66	25,87	24,92	20,21	15,70	13,40	17,69
Variations du niveau marin: Etat de la mer en 1956 (en %)													
— Mer calme	2	6,5	11,3	6,1	8	16,5	43,3	24,8	14.9	7,3	6,4	26,7	14,5
— Mer agitée	57	38,7	49,1	47,1	61,5	57,4	46,2	53	60,3	58,8	69,7	61,2	55,1
— Mer grosse	41	54,8	39,6	46,8	30,5	26,1	10,5	22,2	24,8	33,9	23,9	12,1	30,4

D'après les documents de l'Observatoire Météorologique de Gênes.

en relation avec des masses d'air méridionales. Juin, juillet, août constituent une période relative de temps calme. Les mois les plus venteux sont février et novembre. Les nombreuses tempêtes à la côte s'expliquent par la variabilité de l'atmosphère, ce qui permet à l'eau de mer de s'élever à un niveau supérieur et d'envahir les mares supralittorales, assurant le développement d'un peuplement algologique plus important.

L'action des vents marins ainsi que la présence d'un relief côtier montagneux expliquent l'abondance relative des *précipitations* sur le littoral français et italien. Les îles Baléares, par suite de leur plus faible relief ont des précipitations faibles. Les pluies dans ces régions présentent une grande irrégularité, d'une année à l'autre; le régime pluviométrique annuel est marqué par un double maximum de printemps (avril) et d'automne (septembre-octobre), le plus important. Les pluies d'été ne sont pas totalement absentes, elles se produisent, de même que celles d'automne, sous forme d'averses brutales, de vingt-quatre heures au moins; ceci n'est pas sans jouer un rôle important dans la formation des mares supralittorales.

La température des *eaux marines,* marque, l'été, une augmentation notable: l'amplitude thermique, entre janvier et août est de l'ordre de 10° (Baléares, Antibes); de 12 à 14° sur le littoral de Gênes, où, à la période hivernale, se produit un refroidissement notable. L'examen de diverses moyennes annuelles permettrait de déceler des écarts de l'ordre de 2 à 3°, surtout à la saison froide. On observe également des variations de température d'un jour à l'autre surtout en été.

La salinité moyenne, comme dans toute la Méditerranée occidentale, se situe aux environs de 38 g 0/00, le *marnage* est faible (20 cm), l'étage intertidal représente un milieu d'extension limitée mais qui permet cependant le développement d'une flore caractéristique.

L'état de la mer, au cours des diverses saisons, ne peut être négligé. En relation avec les vents dominants de Nord

la mer est très agitée surtout en janvier-février ainsi qu'en octobre-novembre. En été, cependant, sous l'action des vents dominants de Sud la mer reste agitée. Juillet et août représentent la seule période de temps calme, d'ailleurs très brève. La situation particulière des îles Baléares, la configuration de la presqu'île d'Antibes et du golfe de Gênes ne sont pas sans accentuer la violence des tempêtes. Cette agitation de l'eau de mer semble un facteur des plus favorables au développement des Algues dans les étages infralittoral et intertidal.

Ainsi, la présence des mêmes espèces dans les régions soumises à des nuances climatiques sensibles, prouve l'adaptation de ces Algues à des variations relativement importantes, dans la zone méditerranéenne. Ces facteurs climatiques et hydrologiques influent sur le développement des Algues mais également sur le modelé des formes littorales auxquelles ces végétaux sont liés.

B. — **Conditions structurales**

Le relief côtier. La similitude des caractères du relief côtier dans les trois contrées prospectées, s'explique par des conditions tectoniques presque identiques. Des plissements tertiaires accompagnés de fractures ont mis directement en contact des matériaux de nature variée.

Malgré la diversité des matériaux dans des régions aussi éloignées, les portions du littoral étudié présentent des caractères semblables. *Le profil de la côte,* dans l'ensemble abrupt, varie cependant suivant la nature des matériaux; il n'existe de véritable falaise verticale que dans les calcaires du Trias à l'Eocène, grès et conglomérats, ceci est particulièrement net sur la côte de Ligurie; par contre, dans la presqu'île d'Antibes et sur le littoral Nord-Ouest d'Ibiza on rencontre dans des calcaires, des côtes basses rocheuses. Dans les roches cristallines (serpentine et schistes), le profil est convexe, seule la base de la côte est soumise à l'action de la mer.

La nature des matériaux et les données de la tectonique expliquent également les variations dans *le tracé du littoral.* Dans l'ensemble, ces côtes sont rocheuses et découpées, offrant une succession de caps et de baies parfois sableuses, directement en relation avec la structure du relief côtier et la lithologie. Le littoral du golfe de Gênes ne présente que quelques rares indentations: les caps principaux sont dégagés dans les calcaires du Trias ou dans la serpentine. Le littoral de la presqu'île d'Antibes constitué de calcaire jurassique comporte quelques caps importants. Les portions rocheuses de la côte de Majorque et d'Ibiza sont très découpées, les principaux caps sont caractérisés par une alternance de saillants précédés de rochers isolés en avant de la ligne du rivage et de rentrants, ceux-ci représentent une zone de prédilection pour le développement d'une végétation dense, car ils constituent un milieu relativement calme dans des zones très battues.

Malgré une telle variété d'aspect de la côte ainsi que des matériaux, on retrouve en ces différentes régions, la zonation des formes littorales que des auteurs [114-115] ont précédemment décrite sur d'autres rivages de Méditerranée occidentale. Celles-ci sont particulièrement développées sur les côtes rocheuses basses; ce qui explique l'existence des formes moins caractéristiques du littoral du golfe de Gênes.

II. — ÉTAGEMENT DES ALGUES EN RELATION AVEC LES FORMES LITTORALES

A. — Caractères des formes littorales

La majorité des formes littorales résultent d'une érosion tant mécanique que chimique.

Dans *l'étage infralittoral,* on rencontre une *plate-forme d'abrasion* subhorizontale, dans les régions les plus battues, notamment à la pointe des caps et dans les portions du littoral les moins abruptes. Celle-ci est immergée mais

la partie supérieure découvre périodiquement, de quelques dizaines de centimètres, lors du retrait de la vague. Un placage de Vermets peut parfois la recouvrir (Baléares). Ces plates-formes, particulièrement développées dans les rentrants des caps, s'établissent dans des roches homogènes et cohérentes.

Une autre forme caractéristique de l'étage infralittoral est réalisée par les *mares à niveau,* précédées ou non par une plate-forme. Elles sont séparées par des rochers portant des lapiés ou de simples cloisons rocheuses recouvertes parfois de Balanes, qui protègent celles-ci de l'érosion marine. Ces mares représentent la seule forme littorale des côtes abruptes et s'établissent indifféremment dans des matériaux durs sédimentaires (calcaires jurassiques) ou dans des schistes cristallins; leur développement est maximal dans les baies. De larges chenaux assurant la communication avec la mer permettent le renouvellement de l'eau, de sorte que les conditions dans lesquelles vivent les Algues, qui représentent une végétation dense, sont très voisines de celles auxquelles sont soumis ces végétaux en eau libre.

Dans l'*étage intertidal* s'établit la forme la plus typique des rivages méditerranéens: une corniche recouverte périodiquement par la vague et connue sous le nom de *trottoir*. Elle résulte d'une construction par les Algues calcaires parmi lesquelles domine *Lithophyllum tortuosum* (antérieurement dénommé *Tenarea tortuosa*) [144]. En raison de son importance et de ses caractères originaux, le trottoir mérite une étude particulière qui sera faite au § III.

Le trottoir est surplombé généralement par un *encorbellement*, dont la continuité dans les matériaux calcaires, est à mettre en relation avec le faible marnage de la Méditerranée. Son importance (1,50 m au maximum de large) est fonction de la dureté de la roche et de l'abrupt de la côte.

Dans l'*étage supralittoral*, sont localisées des *mares*, aux formes très diverses et de dimensions variables (de

quelques cm à 2 m, dans la plus grande longueur ; de 10 cm à 1,50 m de profondeur). Les plus caractéristiques s'observent sur les côtes basses, dans les calcaires stratifiés, grés et conglomérats, elles sont beaucoup moins nettes dans les roches cristallines.

Les mares les plus élevées marquent la limite atteinte par la vague à la côte au moment des tempêtes de la saison hivernale. En été, la plupart sont abandonnées du fait de l'évaporation et contiennent parfois un dépôt de sels cristallisés qui atteste un passage antérieur de la mer, avec laquelle elles communiquent par des chenaux au profil transversal très aigu et de profondeur très variable (plusieurs mètres au maximum) ; ces chenaux relient également les mares entre elles.

Dans la *zone des embruns,* on observe des *lapiés* de situation très variée : les uns sont localisés sur des rochers isolés en avant de la ligne du rivage ou sur des rochers encadrant les mares à niveau, d'autres sont sur des blocs rocheux dominant l'encorbellement littoral, certains se développent sur les cloisons séparatrices des mares littorales.

B. — **Étagement des Algues**

On observe un étagement des Algues plus ou moins nettement tout le long des côtes étudiées ; notre choix s'est fixé sur les stations d'Antibes et de Bonassola qui nous ont paru parmi les plus typiques.

Presqu'île d'Antibes : Pointe Bacon (fig. 3).

A la Pointe Bacon, les calcaires dolomitiques, compacts, très durs, de grande puissance, donnent une côte déchiquetée à l'abrupt le plus souvent faible. A 2 m environ au-dessus du niveau moyen de la mer, on trouve à l'intérieur des mares particulièrement bien développées, des Mélobésiées qui se fixent au substrat rocheux. Ces Algues vivent ici dans une eau stagnante dont la concentration varie avec le régime des pluies, l'évaporation, et l'apport d'eau de mer.

L'étude de lames minces réalisées dans la roche servant de substrat a permis d'identifier: *Dermatolithon papillosum* (Zanard.) Foslie, espèce très abondante en Méditerranée, qui existe, par ailleurs, sous la forme épiphyte,

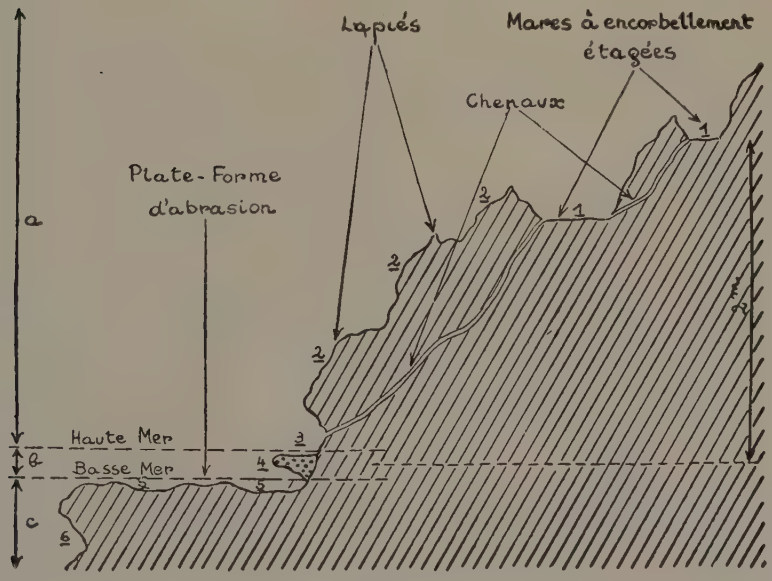


Fig. 3.

Etagement des Algues en relation avec les formes littorales à la Pointe Bacon (Presqu'île d'Antibes).

a, Etage supralittoral; b, Etage intertidal; c, Etage infralittoral.

1. Mélobésiées saxicoles.
2. Balanes et Patelles.
3. *Rissoella verruculosa.*
4. Trottoir à *Lithophyllum tortuosum.*
5. Association à *Corallina mediterranea.*
6. Association à *Cystoseira.*

Neogoniolithon notarisii (Dufour) Setch. et Mason, *Melobesia zonalis* (Crouan) Foslie, *Pseudolithophyllum orbiculatum* (Foslie) Lemoine, espèce nordique longtemps méconnue et qui a été assez rarement étudiée sur le littoral méditerranéen (Pl. XI).

A la base des lapiés, en dessous de l'encorbellement littoral, se fixe une ceinture de *Rissoella verruculosa* (Ber-

PLANCHE IV

Trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (Esp.) Fosl. — Ceinture de *Corallina mediterranea* Aresch.

1. Trottoir à *Lithophyllum tortuosum* découvrant, à basse mer. Côte basse rocheuse, moyennement battue (Presqu'île d'Antibes : Pointe Bacon).

2. Végétation de la grotte marine « di Azura » (Golfe de Gênes : Isola Palmeria), ceinture de *Corallina mediterranea* dans l'étage intertidal ; station violemment battue.

1

2

toloni) J. Ag. ainsi que *Nemalion helminthoides* (Velley) Batt.

Dans l'étage intertidal, un trottoir à *Lithophyllum tortuosum*, fixé aux parois les plus abruptes, se développe surtout dans les indentations de la côte, et dans les zones les moins ensoleillées; dans les portions les plus exposées, se forment des coussinets, simples placages formant un revêtement sur la roche en place.

A la surface du trottoir, on reconnaît, outre *Lithophyllum tortuosum* (Esper) Fosl'e, *Neogoniolithon notarisii* (Dufour) Setch. et Mas., caractéristique de l'association à *Lithophyllum*. Dans les cavités s'installe une Squamariacée, *Cruoriella dubyi* (Crouan) Schm. La teinte verte que prend par endroit le trottoir est due à la présence d'*Ulothrix pseudoflacca* Wille. Les Algues qui vivent à la surface du trottoir disparaissent pour une bonne part l'été (l'époque à laquelle se situent nos observations). On trouve toutefois *Cladophora sp.* et *Ceramium ciliatum* (Ellis) Ducluzeau.

Les mares à niveau sont peu nombreuses, un chenal leur permet de communiquer avec la mer, des Phéophycées: *Cystoseira Padina pavonia* (L.) Gaillon, et des Rhodophycées: *Jania rubens* L. (Lamour.), s'y développent.

Sur la plate-forme d'abrasion (qui atteint 3 m de largeur) on observe une association à *Corallina mediterranea* bien développée comprenant essentiellement:

Corallina mediterranea Aresch.
Cladophora sp.
Laurencia obtusa (Huds.) Lamour.
Ceramium ciliatum (Ellis) Ducluzeau.
Polysiphonia opaca (C. Ag.) Zanard.
Gelidium sp.
Jania rubens (L.) Lamour.
Padina pavonia (L.) Gaillon.
Halopteris scoparia (L.) Sauv.
Ulva lactuca (L.).
Lithophyllum incrustans Phil.

A un niveau légèrement inférieur, l'association à *Cystoseira* représente une végétation très développée. Aux *Cystoscira* sur lesquels s'installent de nombreux épiphytes tels *Dermatolithon papillosum* (Zanard.) Foslie, var. *cystoseirae* (Hauck.) Foslie, *Dermatolithon pustulatum* (Lamour.) Foslie, se mêlent des Corallinacées (*Corallina mediterranea, Jania rubens*), des *Ceramium, Gelidium*... Il n'y a pas de délimitation nettement tranchée entre ces deux associations.

Golfe de Gênes : Bonassola (fig. 4)

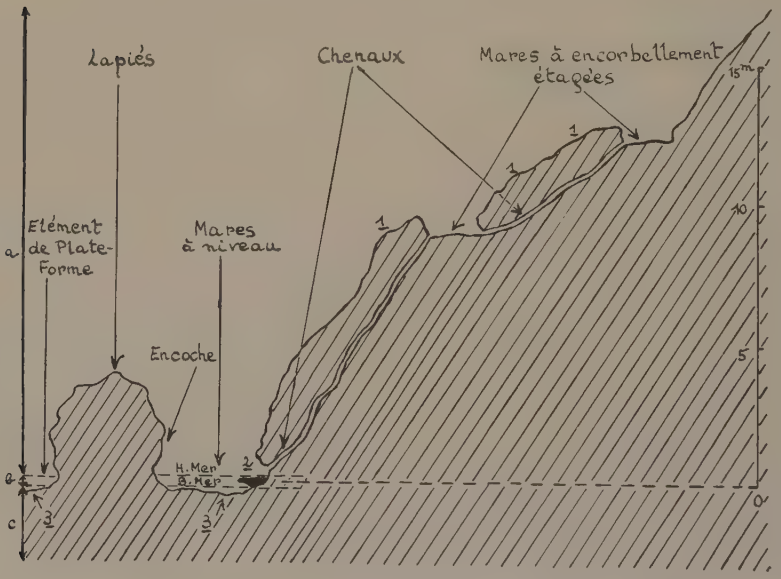


Fig. 4.

Etagement des Algues en relation avec les formes littorales à Bonassola (Golfe de Gênes).

a, Etage supralittoral ; b, Etage intertidal ; c, Etage infralittoral.

1. Balanes et Patelles.
2. Trottoir à *Lithophyllum tortuosum*.
3. Association à *Corallina mediterranea* et *Cystoseira*.

L'étagement, dans la région de Bonassola diffère assez profondément de celui étudié précédemment à Antibes. L'existence d'une côte abrupte établie dans un matériau

constitué de schistes cristallins explique la rareté des mares supralittorales, d'ailleurs mal dégagées; certaines sont situées à plus de 15 m au-dessus du niveau de la mer et du fait de l'évaporation de l'eau, ne contiennent aucune Algue.

Une encoche à la base de la falaise se situe au-dessus du trottoir à *Lithophyllum*, développé au maximum dans les rentrants (1).

Des mares à niveau, de grandes dimensions, situées dans les petites indentations, sont en communication avec la mer par de larges chenaux séparés par des lapiés. Elles constituent un milieu favorable au développement des Algues; nous avons identifié:

Cladophora sp.
Halopteris scoparia (L.) Sauv.
Dictyota dichotoma (Huds.) Lamour.
Dictyopteris membranacea (Stackh.) Batt.
Padina pavonia (L.) Gaillon.
Cystoseira abrotanifolia C. Ag.
Gelidium pusillum (Stackh.) Le Jolis.
Pterocladia capillacea (Gmel.) Born. et Thur.
Hypnea musciformis (Wulf.) Lamour.
Ceramium sp.
Corallina officinalis L.
Corallina mediterranea Aresch.
Jania rubens (L.) Lamour.
Neogoniolithon notarisii (Dufour) Setch. et Mason.
Dermatolithon papillosum (Zanard.) Fosl.
» var. *cystoseirae* (Hauck) Lem.
Dermatolithon hapalidioides (Crouan) Fosl.
Melobesia farinosa Lamour.
» *zonalis* (Crouan) Fosl.

(1) Dans une grotte de l'île de Palmeria au S.E. de Bonassola (grotte « di Azura »), violemment battue, le trottoir est remplacé par une ceinture de *Corallina mediterranea* (Pl. IV) à laquelle se mêlent *Jania rubens, Gelidium pusillum* et *Cladophora;* ces dernières forment un véritable feutrage qui maintient à l'Algue calcaire l'humidité nécessaire à son existence et lui permet de vivre dans l'étage intertidal, sous une très faible intensité lumineuse.

Ainsi, on observe un étagement de la flore algologique qui est directement en relation avec la zonation des formes du relief dont le développement est parfois limité.

III. — TROTTOIR A LITHOPHYLLUM TORTUOSUM

Le trottoir à Algues calcaires a depuis longtemps retenu l'attention des chercheurs; c'est une forme littorale de construction en même temps qu'un type d'association végétale qui, pour cette raison, mérite une étude particulière. Sa formation pose de nombreux problèmes: en effet il ne s'agit pas seulement d'expliquer l'accumulation du carbonate de calcium par les Algues, mais surtout, la constitution d'une formation rocheuse aussi importante. Auparavant, il convient de rappeler succinctement les conditions dans lesquelles celle-ci se développe.

A. — Conditions de développement

Le trottoir à *Lithophyllum tortuosum* est une corniche surplombée directement par l'encorbellement littoral et découvrant partiellement, car il est situé dans l'étage intertidal. Cette formation existe discontinue, sur le littoral étudié et ne se développe que rarement sur une grande étendue; il atteint de 0,20 m à 0,50 m de largeur à la Pointe Bacon, ainsi qu'à Bonassola, exceptionnellement 1 m; sa hauteur est en moyenne de 0,40 m. Il se fixe à un substrat de nature diverse, non seulement calcaire (Baléares) mais aussi bien dolomitique (Pointe Bacon) que cristallin (Bonassola).

La combinaison de différents facteurs explique les modifications dans le développement du trottoir. Celui-ci atteint son importance maximale lorsqu'il se fixe à des parois abruptes et résistantes (c'est la seule forme littorale sur les falaises calcaires verticales de la côte de Ligurie). On le trouve principalement dans les indentations de la côte, c'est-à-dire dans les parties les moins exposées d'une côte

battue, relativement à l'abri des vagues les plus violentes et dans les zones les moins ensoleillées. L'importance du trottoir est à mettre en relation avec l'agitation de l'eau créée par les vagues à la côte qui recouvrent périodiquement cette formation. Dans les petites anfractuosités de la côte, particulièrement au débouché des chenaux reliant les mares à la mer, deux fragments de trottoir peuvent confluer et donner naissance à une console en net surplomb sous laquelle la vague s'engouffre avec violence (fig. 5 et Pl. V). Dans les portions les plus exposées de la côte, où se développent les plates-formes infralittora-

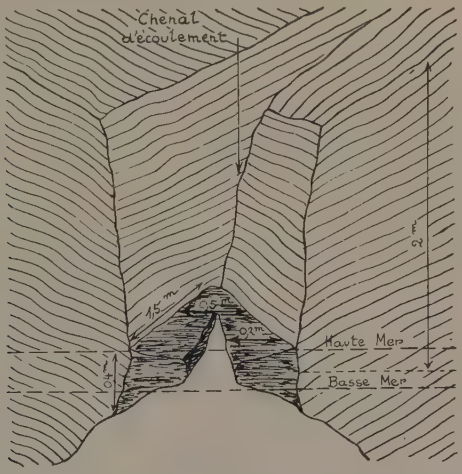


Fig. 5.
Type de confluence de trottoirs (Presqu'île d'Antibes : Pointe Bacon).

les, *Lithophyllum tortuosum* ne constitue pas de véritable trottoir : on observe des coussinets plaqués contre la roche, d'importance variable mais généralement assez réduite, formés par la coalescence de thalles ; ceci résulte de la violence de la vague et d'une trop forte insolation.

B. — **Structure**

Il nous a paru intéressant, pour essayer d'élucider sa constitution et d'apporter une contribution au mécanisme de sa formation, de rechercher, à l'aide d'une technique

couramment utilisée en pétrographie, la structure du trottoir (fig. 6). L'exécution de lames minces nécessite des précautions en raison de la friabilité des matériaux. Lorsqu'on use un fragment, les Algues risquent de se détacher; on obvie à cet inconvénient par une inclusion dans un vernis incolore à chaud ce qui évite la dilatation et la

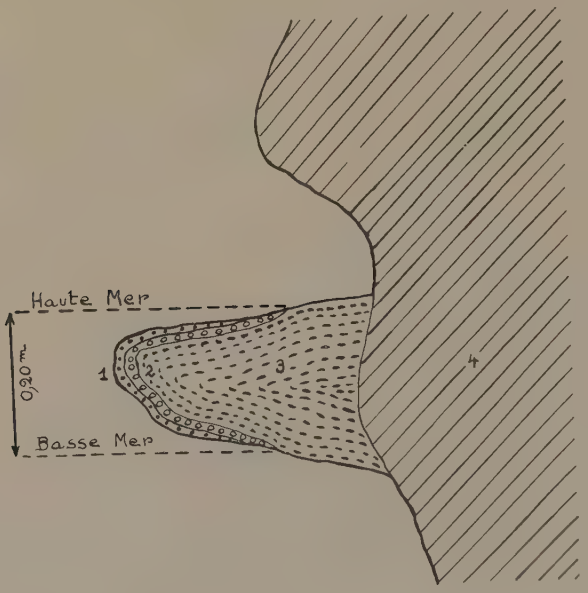


FIG. 6.

Coupe schématique du trottoir à *Lithophyllum tortuosum*.

1. Algues vivantes.
2. Algues mortes, très peu de remplissage.
3. Algues mortes, remplissage abondant.
4. Roche en place.

formation de stries dans la préparation. Des plaques, épaisses de 0,02 mm, permettent une observation satisfaisante.

Nous avons étudié comparativement des échantillons provenant de la presqu'île d'Antibes (Pointe Bacon), du golfe de Gênes (Santa-Margherita, Isola Palmeria) ainsi que de la région de Banyuls. L'observation microscopique révèle la présence d'un *remplissage* entre les thalles de Mélobésiées; celui-ci est constitué d'un *ciment* dans lequel

sont inclus des *éléments minéraux* et *organiques*. Il est possible, selon le niveau auquel la coupe a été faite, d'opposer deux types de structure. A l'extérieur du trottoir, les *Lithophyllum tortuosum* se présentent en lamelles dressées verticalement, anastomosées, s'élevant de croûtes basales épaisses (Pl. V). Les coupes montrent que les thalles sont agglomérés par un ciment très peu abondant, dans lequel sont plongés de rares éléments (Pl. VI, 1 et VII, 1). La partie intérieure est comparable à une roche tant par son aspect que par sa structure (calcaire construit), les Algues sont moins nombreuses, le remplissage abondant. Aux éléments détritiques d'origine biologique se mêlent des minéraux (Pl. VI, 2 et VII, 2).

Les *Lithophyllum tortuosum* présentent la structure caractéristique décrite par divers auteurs [144 et 151]: l'hypothalle formé de nombreuses files de cellules étroites rectangulaires (dans les lamelles, elles ont tendance à se disposer en rangées transversales) se redresse pour former le périthalle, d'importance réduite, aux cellules rectangulaires de plus faibles dimensions que les précédentes.

Les Algues sont formées d'un tissu extrêmement compact, de teinte grise ou jaunâtre, d'aspect dépoli contrastant avec le ciment. Les membranes sont uniformément imprégnées de calcaire cryptocristallin ; celui-ci remplit également la cavité des cellules mortes.

Le *ciment* est constitué d'une pâte calcaire dans laquelle on ne distingue pas non plus de cristaux de dimensions appréciables.

Les *éléments* détritiques sont, pour une part, d'origine *organique:* on observe des coquilles entières ou morcelées de Mollusques (Lamellibranches et Gastéropodes), des tests de Foraminifères; la structure de ces organismes est parfois très bien conservée ou au contraire détruite (Pl. VIII).

L'examen microscopique révèle d'autre part une quantité parfois importante de *minéraux détritiques*. On iden-

PLANCHE V

Trottoir à *Lithophyllum tortuosum*.

1. Confluence de trottoirs dans une anfractuosité (Pointe Bacon).

2. *Lithophyllum tortuosum* (gr. nat.).

1

2

tifie des grains de quartz anguleux, de taille variable, disséminés dans la préparation. Des oxydes de fer opaques en petits granules (limonite, notamment), se répartissent surtout à la périphérie des thalles (Pl. VIII, 1) et des coquilles de Mollusques, formant un liséré qui contraste par sa teinte brune avec les tissus avoisinants; ce dépôt semble se produire au cours de la vie des organismes (*). Les préparations contiennent divers minéraux phylliteux, notamment des micas: muscovite, biotite (parfois altérée en chlorite). La glauconie est fréquente mais peu abondante, elle se présente en agrégats de texture cryptocristalline, formant des amas sans forme définie (certains ont des contours lobés et flous) localisés en certains points de la préparation (ils peuvent être à l'intérieur des coquilles). On observe parfois des feldspaths plagioclases, détritiques, de l'épidote (très rare) et des débris de roches riches en quartz et à grain très fin.

La comparaison des divers échantillons (tableau XI) révèle une différence essentielle: l'importance relative des différents constituants. Dans le trottoir prélevé à la Pointe Bacon on observe un ciment nettement prépondérant par rapport aux éléments détritiques qui apparaissent noyés dans cette gangue (Pl. VI); inversement dans des fragments de trottoir provenant d'Isola Palmeria, les éléments très nombreux sont plongés dans un ciment relativement peu abondant (Pl. VII).

L'origine des minéraux doit être recherchée dans les matériaux détritiques (sédiments terrigènes) repris par les vagues. En effet, si l'on se reporte aux études bathylithologiques des côtes de Méditerranée [109 et 113] on constate que tous les éléments observés dans les coupes de trottoir figurent parmi les minéraux dont la présence a été reconnue dans les sédiments. L'étude des divers échantillons semble montrer une corrélation entre l'abondance des éléments détritiques et l'agitation de l'eau, ceci se remarque dans une zone très battue (Isola Palmeria) tandis qu'à

(*) Nous ne l'avons pas observé sous cette forme dans les autres Algues calcaires; il pourrait résulter du métabolisme de Bactéries.

TABLEAU XI

Examen microscopique du trottoir à Lithophyllum tortuosum

Echantillon	Ciment	Ensemble des éléments	Eléments Organiques	Quartz	Oxydes de Fer	Phylliteux				
						Micas	Chlorite	Glauconie	Feldspath	Epidote
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pointe Bacon										
partie extérieure ..	+	+	+		+					
» intérieure ..	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	
Isola Palmeria										
partie extérieure ..	+	+	+		+					
» intérieure ..	++	+++	++	++	+	+		+	+	+
Banyuls										
partie extérieure ..	+	+	+		+					
» intérieure ..	+++	++	++	++	+	+	+	+	+	

(1)
+ : faible quantité.
++ : quantité moyenne.
+++ : quantité abondante.

(1) Ces signes expriment un ordre de grandeur relatif, très approximatif.

la Pointe Bacon, où la côte est moyennement battue, les minéraux et organismes se trouvent en moindre proportion. Il se peut que l'agitation de l'eau entraîne un apport plus grand d'éléments, encore que la proportion élevée dans le trottoir puisse être due à une abondance plus grande de matériaux dans cette station. Le ciment résulte vraisemblablement d'une précipitation de carbonate à partir d'eau de mer sous des influences diverses mais on peut se demander s'il y a indépendance absolue entre le ciment et les Algues ou si au contraire celui-ci n'est pas en partie édifié aux dépens du calcaire des Algues, par suite de phénomènes de diagénèse.

L'examen détaillé des préparations révèle d'intéressantes particularités. Des thalles de *Lithophyllum tortuosum* se sont développés autour des coquilles de Mollusques (Pl. X); on remarque que si de nombreuses coquilles sont fermées, certaines, ouvertes sont traversées par des Algues. Il arrive aussi qu'une coquille soit tapissée intérieurement par un thalle (Pl. VIII, 2) ou qu'elle contienne des minéraux mais elle est pauvre en ciment. De même des Algues englobent des Foraminifères, ce qui a pour conséquence de créer des perforations dans les tissus des végétaux (Pl. IX, 2); dans les cavités se logent des minéraux détritiques.

Ces observations permettent de formuler une conclusion sur certains aspects du développement du trottoir. Au cours de la prolifération de *Lithophyllum tortuosum*, des Mollusques et Foraminifères ainsi que des minéraux détritiques se sont fixés sur les thalles. Le développement de certains d'entre eux s'est poursuivi autour des coquilles qui à leur tour ont servi de substrat aux Algues. Certaines, lorsqu'elles étaient ouvertes, ont été traversées, d'autres ont été contournées. Ainsi, sans que l'on puisse considérer ce phénomène comme général, la formation du trottoir s'est faite en partie en tenant compte de la présence de ces organismes. Par ailleurs, les éléments minéraux s'installent souvent dans les cavités laissées libres lors de la crois-

sance ou dans des coquilles vides; il semble que si l'agitation de l'eau est en partie responsable de l'apport de ces matériaux, en revanche, dans les cavités, règne un calme relatif favorable à la sédimentation.

La fixation des éléments, qu'ils soient d'origine minérale ou organique, inclus dans un ciment, semble correspondre, partie, à un dépôt au niveau des Algues vivantes, partie, à un remplissage postérieur, les éléments pénétrant au niveau des Algues mortes, l'ensemble correspond à l'apport total des matériaux constitutifs de la « roche ».

L'observation microscopique impropre à identifier avec certitude la variété cristalline du carbonate de calcium, étant donné la taille des cristaux, et à révéler la présence d'éléments tels que le magnésium reconnu dans les Algues calcaires, doit être complétée par un examen radiocristallographique, seul capable de pénétrer la structure de l'édifice réticulaire.

PLANCHES

PLANCHE VI

Structure du trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (Pointe Bacon).
1. Partie extérieure: Algues réunies par un ciment très peu abondant.

2. Partie intérieure: Eléments détritiques relativement peu importants noyés dans un ciment.

lames minces × 7

PLANCHE VII

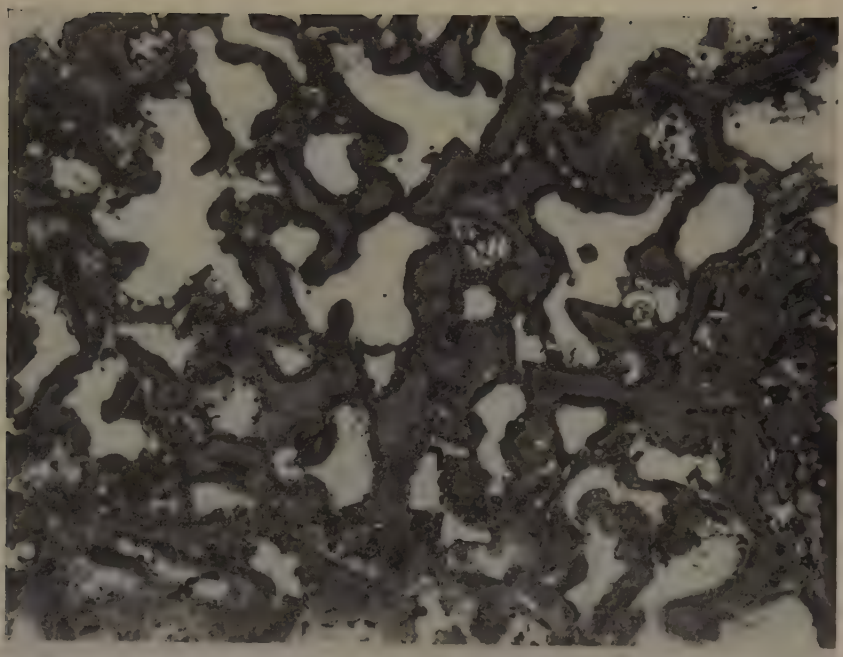
Structure du trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (Isola Palmeria).

1. Partie extérieure: Algues réunies par un ciment très peu abondant.

2. Partie intérieure: Eléments très nombreux plongés dans un ciment relativement peu abondant.

lames minces × 7

1



2

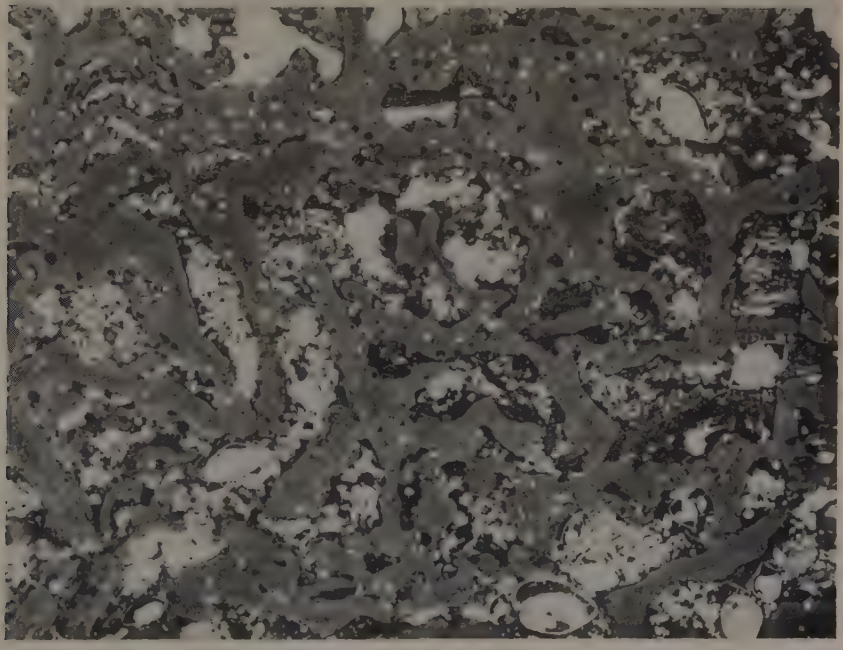


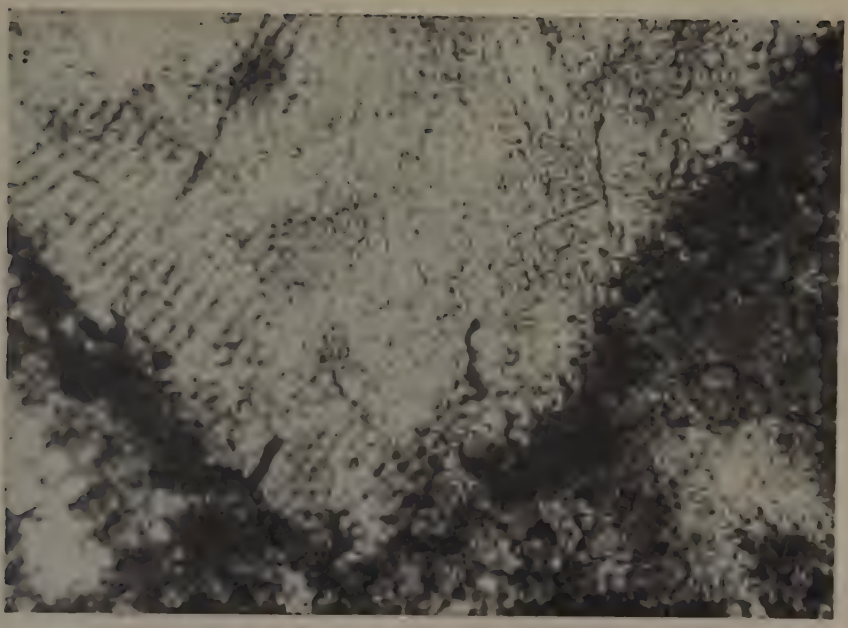
PLANCHE VIII

Structure du trottoir à *Lithophyllum tortuosum.*

1. Liseré d'oxyde de fer opaque, en petits granules, à la périphérie d'un thalle de *Lithophyllum tortuosum* (Isola Palmeria), lame mince, × 110.

2. Développement d'une Algue à l'intérieur d'une coquille de Mollusque (Banyuls), lame mince, × 45.

1



2

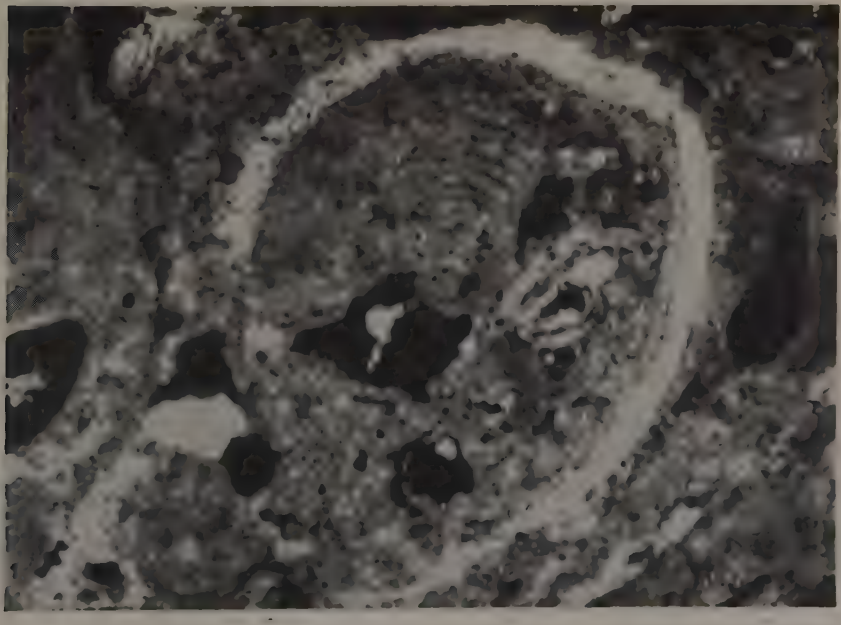
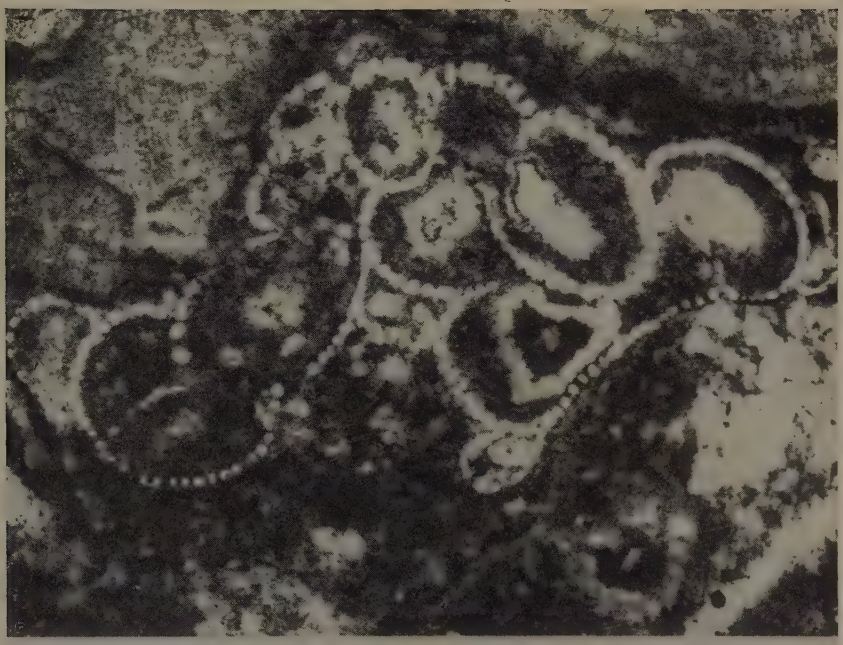


PLANCHE IX

Structure du trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (Isola Palmeria).

1. Perforation des Algues par suite de la présence de Foraminifères.

2. Développement d'Algues autour de Foraminifères qui laissent des perforations dans les thalles; éléments détritiques dans les cavités. lames minces, × 45



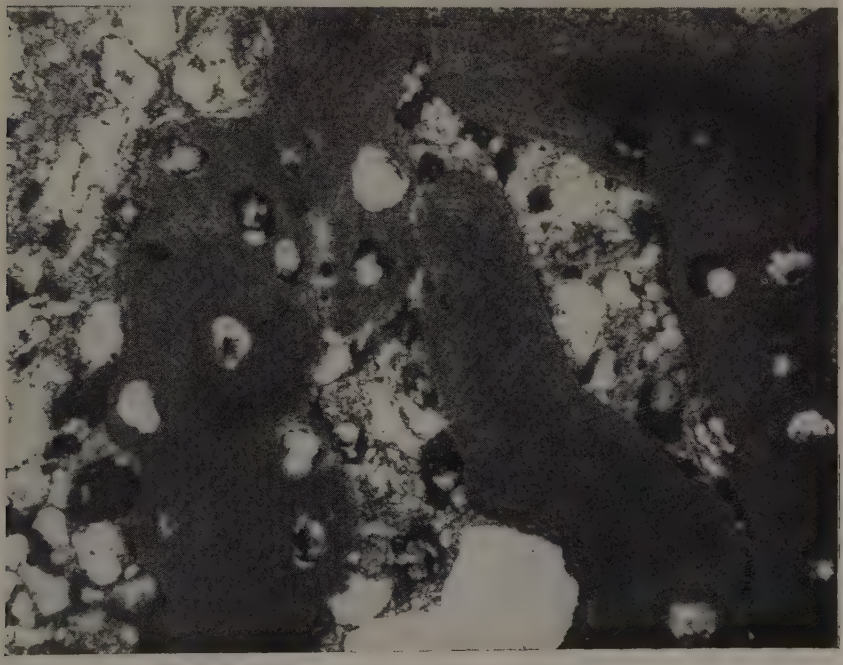


PLANCHE X

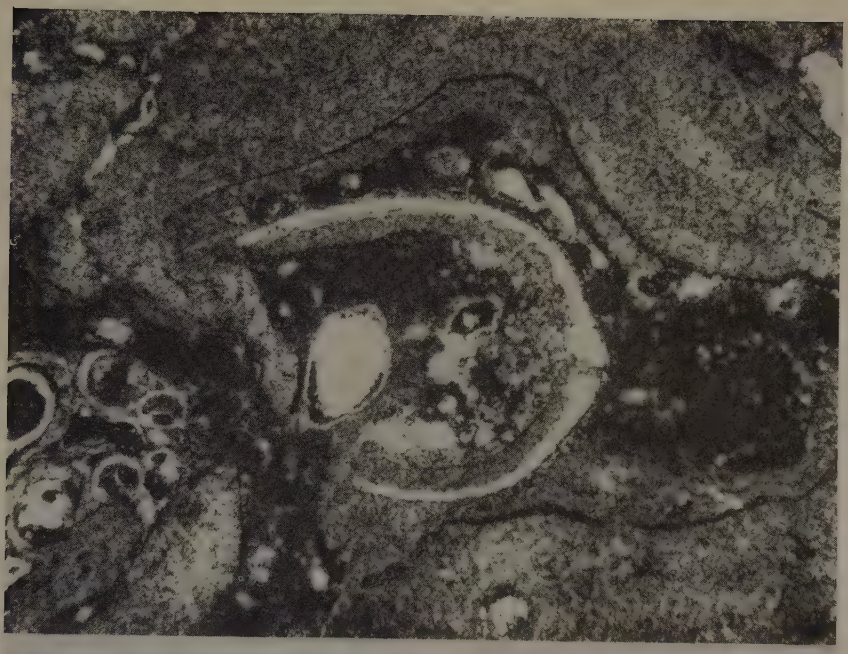
Structure du trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (Banyuls).

1. Développement d'Algues à la périphérie et à l'intérieur d'une coquille.

2. Développement d'une Algue autour d'une coquille; pénétration d'un thalle à l'intérieur. Examen en lumière polarisée.

lames minces, × 45

1



2

PLANCHE XI

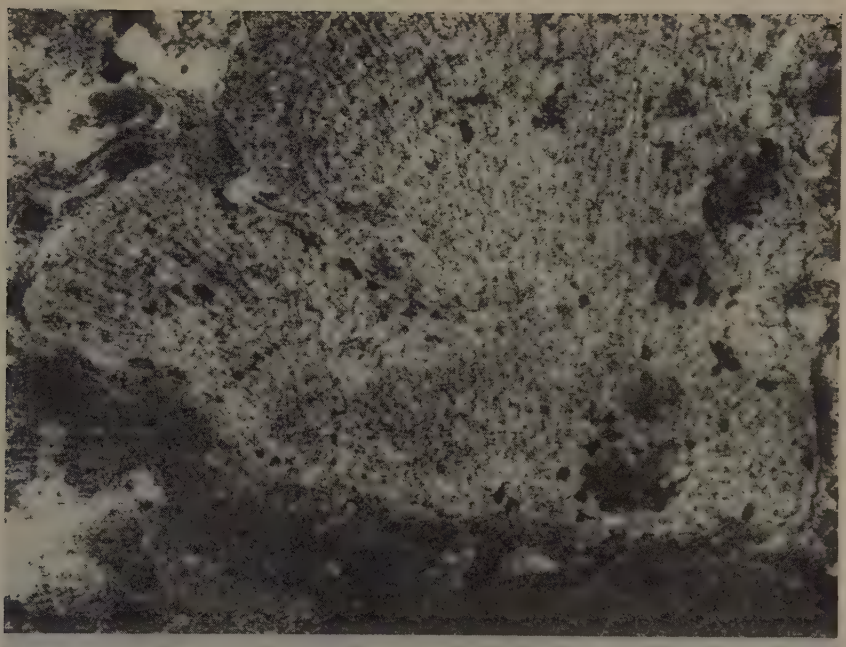
Pseudolithophyllum orbiculatum (Fosl.) Lem. — *Lithophyllum incrustans* Phil.

1. *Pseudolithophyllum orbiculatum* (Fosl.) Lem.: Pointe Bacon.

2. *Lithophyllum incrustans* Phil.: Golfe de Gênes.

lames minces, × 110

1



2

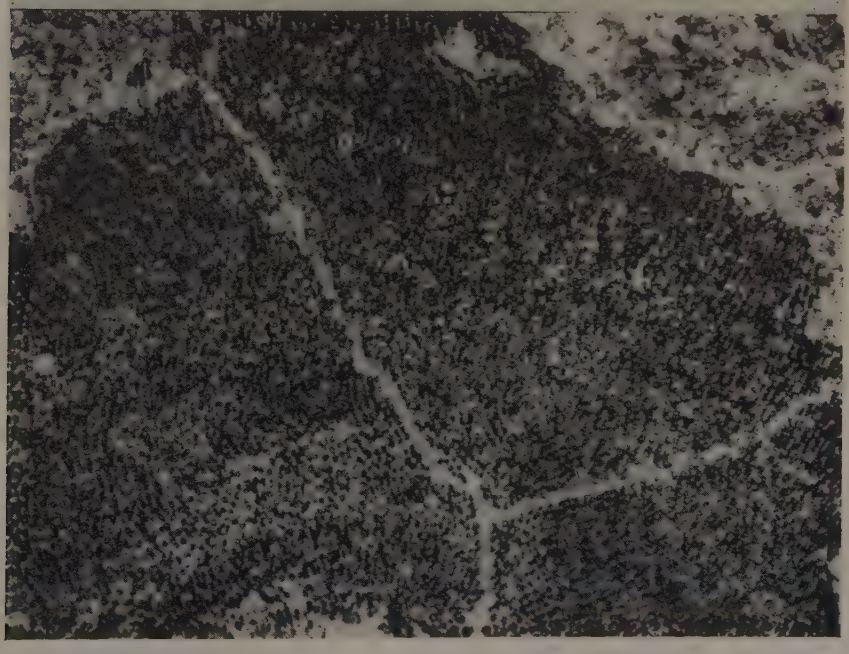


PLANCHE XII

Corallina officinalis L. — *Corallina mediterranea* Aresch.

1. *Corallina officinalis* L. Baie de St-Malo. × 3.

2. *Corallina mediterranea* Aresch. Santa-Margherita (Golfe de Gênes) × 3.

1

2

CHAPITRE II

Etude cristallographique et chimique des Algues calcaires

Nos recherches biogéographiques nous ont permis de réunir un nombre relativement important d'espèces dont la liste a été complétée par des échantillons provenant de collections. Ces Algues vivent dans des conditions climatiques et hydrologiques très différentes. Elles proviennent de mers variées, arctiques, tempérées ou tropicales, depuis le 70° de latitude N. jusqu'au 38° de latitude S. Nous avons rassemblé dans le tableau XII les différentes provenances, les latitudes des stations, les renseignements que nous avons pu recueillir relatifs à la température en surface (moyenne annuelle) ainsi qu'à la salinité. Certaines espèces sont septentrionales (*Lithothamnium nodulosum* Fosl., *Lithothamnium glaciale* Kj.) d'autres, tels les *Porolithon* sont exclusivement tropicales. La plupart des Corallinacées vivent sous diverses latitudes.

Cette étude consacrée principalement aux Algues marines a été complétée par celle de quelques espèces d'eaux douces.

La comparaison des différentes Algues, que nous envisageons du point de vue biologique et chimique, repose essentiellement sur la nature et l'état cristallin de l'incrustation minérale.

TABLEAU XII

Origine des Algues — Conditions du milieu

Stations	Latitude	Salinité (0/00)	Température des eaux de surface (moyenne ann.) en °C.
—	—	—	—
Mers froides			
Mer de Norvège.			
Norvège: Karlsö	70° N	30,5	6,1
» Korsnes	68	30,5	6,1
» Lofoten: Reine	68	30,5	6,1
» Kristiansund	63	30,5	10
» Bergen	60	30,5	10,5
Atlantique Nord			
Canada: Ile d'Anticosti	49	29,5	4
Mers tempérées avec marées			
Manche			
Cherbourg	49	35	12
Granville	49	35	12,4
Dinard	48	35	12,5
Océan Atlantique			
Rade de Brest	48	35,1	13
Iles Glénans	47	35,1	13,2
Le Croisic	47	35	13,2
Biarritz	43	34,5	15
Casablanca	33	36	17,5
Océan Pacifique			
Californie: La Jolla	33	35,4	17

Stations	Latitude	Salinité (0/00)	Température des eaux de surface (moyenne ann.) en °C.
—	—	—	—
Mer tempérée sans marées			
Méditerranée			
Gênes (Golfe de)	44	38	17,7
Monaco	44	38	17,6
Villefranche	44	38	17,5
Agay	43	38	17,5
Antibes	43	38	17,6
Marseille	43	38	16,9
Banyuls	42	37	17
Iles Baléares: Palma de Majorque	40	37,5	19
» Ibiza	39	37,5	19
Sicile	38	38	19
Tunisie: Ile de la Galite	37	37,5	19,5
Alexandrie	31	38,5	20,5
Mers chaudes			
Océan Pacifique: Golfe de Californie			
Mexique: Ile Turner	29	35,3	31
Océan Atlantique			
Porto-Rico	19	36	27
Détroit de Bass			
Australie: Port Western	38° S	35,5	17,5
» Port Phillip	38	35,5	17,5
Océan Pacifique			
Iles Tuamotu: Rikitea	22	36	26,5

I. — LES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE L'INCRUSTATION

Ces végétaux ont été soumis à l'examen roentgénographique, selon la méthode précédemment exposée.

A. — **Algues marines**

Les résultats obtenus montrent que l'on trouve chez les Algues deux variétés allotropiques, l'une, l'aragonite (tableau XIX, page 108), l'autre de type calcite. Rappelons que la calcite, forme stable dans les conditions normales, se présente en cristaux rhomboédriques, l'aragonite, orthorhombique, métastable, ne se transforme toutefois pas en calcite, à la température ordinaire, même en présence de celle-ci.

Dans le cas de l'*aragonite,* le spectre des Algues appartenant aux Squamariacées, Helminthocladiacées, Dictyotacées, Udotéacées et Dasycladacées est identique à celui du corps de référence, comme le montrent les valeurs consignées dans le tableau XIII et la Pl. XIII. Cette identité se retrouve quelle que soit la station dans laquelle elles vivent. Il y a lieu toutefois de noter que ces Algues ne se rencontrent que dans les mers tempérées ou chaudes.

La formation d'aragonite résulte, le plus souvent, d'une précipitation extracellulaire; une incrustation apparaît à la surface du thalle de *Padina pavonia, Halimeda tuna, Acetabularia mediterranea.* Chez *Liagora viscida,* les cristaux d'aragonite sont enrobés dans un mucilage entourant les filaments.

A la surface de *Rissoella verruculosa,* on remarque un dépôt pulvérulent de calcaire, notamment sur les marges du thalle et sur le stipe, constitué d'aragonite. Celui-ci ne semble pas avoir été antérieurement signalé, nous l'avons mis en évidence sur des échantillons provenant de la région

d'Antibes (Pointe Bacon) et nous l'avons retrouvé sur des spécimens (Banyuls) figurant dans l'herbier du Muséum. Il s'agit d'un dépôt extérieur à la membrane où l'on ne peut mettre en évidence une trame cellulosique ou pectique. Un tel exemple est rare; il n'est pas impossible que l'aragonite provienne d'une évaporation de l'eau de mer (1), l'Algue située au-dessus du niveau moyen étant soumise à une émersion prolongée; cette précipitation peut résulter également de la photosynthèse.

On observe un diagramme tout différent, de type *calcite* dans la famille des Corallinacées ainsi que chez quelques espèces de Céramiacées, Cladophoracées et Ulvacées (tableau XIV; Pl. XIII et XIV).

Un examen attentif révèle que les spectres obtenus ne coïncident pas exactement avec celui d'une calcite précipitée chimiquement; par rapport à cette dernière les raies sont décalées et généralement plus floues, ce qui indique la présence d'une autre substance. On a reconnu depuis long-

TABLEAU XIII

Equidistances réticulaires en Å et intensités correspondantes de l'aragonite et d'Halimeda tuna (Ell. et Sol) Lamour

Aragonite de Hongrie		*Halimeda tuna*		Aragonite de Hongrie		*Halimeda tuna*		Aragonite de Hongrie		*Halimeda tuna*	
—		—		—		—		—		—	
FF	3,402	FF	3,402	m	1,882	m	1,882	fff	1,360	fff	1,360
F	3,279	F	3,280	f	1,816	f	1,816	fff	1,352	fff	1,352
ff	2,878	ff	2,876	f	1,744	f	1,744	ff	1,342	ff	1,342
ff	2,737	ff	2,738	f	1,728	f	1,727	fff	1,329	fff	1,329
F	2,707	F	2,707	fff	1,669	fff	1,700	ff	1,262	ff	1,262
m	2,486	m	2,489	fff	1,638	fff	1,637	ff	1,242	ff	1,243
f	2,413	f	2,415	ff	1,560	ff	1,560	ff	1,236	ff	1,237
m	2,375	m	2,375	fff	1,537	fff	1,537	ff	1,225	ff	1,225
f	2,344	f	2,344	ff	1,500	ff	1,501	ff	1,206	ff	1,207
f	2,332	f	2,332	fff	1,468	fff	1,468	ff	1,189	ff	1,190
ff	2,191	ff	2,192	ff	1,414	ff	1,415	ff	1,171	ff	1,171
f	2,108	f	2,108	fff	1,405	fff	1,405	fff	1,160	fff	1,161
FF	1,979	FF	1,979	ff	1,367	ff	1,368	fff	1,125	fff	1,126

(1) De l'aragonite peut être précipitée à partir d'eau de mer par évaporation lente à la température ordinaire [218].

temps l'existence du carbonate de magnésium dans les Algues calcaires, or, ni la giobertite, ni la dolomie ne se manifestent aux rayons X. Les diagrammes révèlent que les Algues contiennent du magnésium en *solution solide* dans la *calcite*. Les atomes de magnésium pénètrent dans le réseau de la calcite, se répartissent au hasard, sans toutefois modifier la nature du réseau; les rayons des ions, dont les dimensions ne sont pas trop éloignées, rendent possible cet arrangement. Le remplacement statistique des ions calcium par les ions magnésium, de rayon plus petit, a pour effet de faire varier les paramètres du réseau qui sont inférieurs à ceux de la calcite chimiquement pure, ce qui apparaît sur la pl. XIII et dans le tableau XIV où sont portées les équidistances relatives à *Amphiroa pusilla* Yendo provenant du Mexique.

TABLEAU XIV

Principales équidistances réticulaires en Å et intensités correspondantes de la calcite pure et de la solution solide d'Amphiroa pusilla Yendo

Calcite		*Amphiroa pusilla*		Calcite		*Amphiroa pusilla*	
f	3,867	f	3,804	f	1,928	f (floue)	1,894
FF	3,038	FF	2,983	m	1,913	m (floue)	1,878
f	2,497	f	2,459	F	1,876	F (floue)	1,843
m	2,275	m	2,250	m	1,605	m (floue)	1,580
F	2,097	F	2,062				

Ainsi, lorsque la variété cristallographique élaborée par la plante est la calcite, le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium ne forment qu'une phase unique, ce qui est rendu possible par l'analogie de structure de ces constituants; lorsque les Algues, au contraire, contiennent de l'aragonite, la différence de système cristallin rend impossible la formation de cristaux mixtes; la présence de magnésium ne peut alors être décelée par les rayons X.

L'existence d'une solution solide de type calcite chez les Corallinacées correspond, du point de vue cytologique à une imprégnation de la membrane cellulosique dès la for-

mation de la cellule par un calcaire cryptocristallin, en quantité abondante. On observe chez *Ceramium ciliatum* (Ell.) Ducl., qui ne semble pas avoir été particulièrement étudié, une calcification des extrémités du thalle filamenteux. Une mention particulière doit être faite des *Enteromorpha* et *Cladophora* où la minéralisation est superficielle. Le plus souvent, ces espèces ne sont pas calcifiées. Nous avons étudié des échantillons anormaux provenant de l'étang de Vaccarès: ceux d'*Enteromorpha intestinalis* (L.) Link étaient caractérisés par un revêtement calcaire et un épaississement extrême des membranes cellulaires. Il en est de même pour un *Cladophora* tout déformé, qui n'a pu être déterminé spécifiquement. Cette incrustation calcaire observée chez ces deux espèces en un point du rivage du Vaccarès est peut-être due à une composition locale de l'eau particulièrement riche en bicarbonate de calcium. Sous l'action de la photosynthèse, le carbonate se serait déposé sur la membrane des cellules. Dans d'autres échantillons de *Cladophora* provenant de régions différentes (Antibes) nous avons observé un dépôt purement superficiel, beaucoup moins important que dans le cas précédent, celui-ci provient certainement de l'activité photosynthétique du végétal.

Il est indiscutable que la variété allotropique de calcaire est essentiellement fonction de l'espèce. On trouve toujours dans une espèce déterminée la même variété, quelles que soient les conditions du milieu marin, quel que soit l'âge du végétal. Il arrive qu'une variété caractérise une famille; ainsi les Corallinacées, qu'il s'agisse de Corallinées ou de Mélobésiées, comprennent des espèces contenant dans leur thalle une solution solide type calcite.

Il est important de noter que l'on rencontre, l'une à côté de l'autre, vivant rigoureusement dans les mêmes conditions (Antibes, Golfe de Gênes), des plantes élaborant l'une la calcite, l'autre l'aragonite. Mieux encore, nous avons observé (Iles Baléares) une Algue telle que *Jania rubens*, par exemple, se développant sur *Padina pavonia* (espèce

PLANCHE XIII

Diagrammes de diffraction relatifs à l'aragonite et à la solution solide (Ca, Mg) CO_3 type calcite.

1. *Halimeda tuna* (Ell. et Sol.) Lamour. (Villefranche).

2. Aragonite naturelle (Hongrie).

3. Calcite pure.

4. *Amphiroa pusilla* + *calcite.*

5. *Amphiroa pusilla* Yendo (Ile Turner, Mexique)

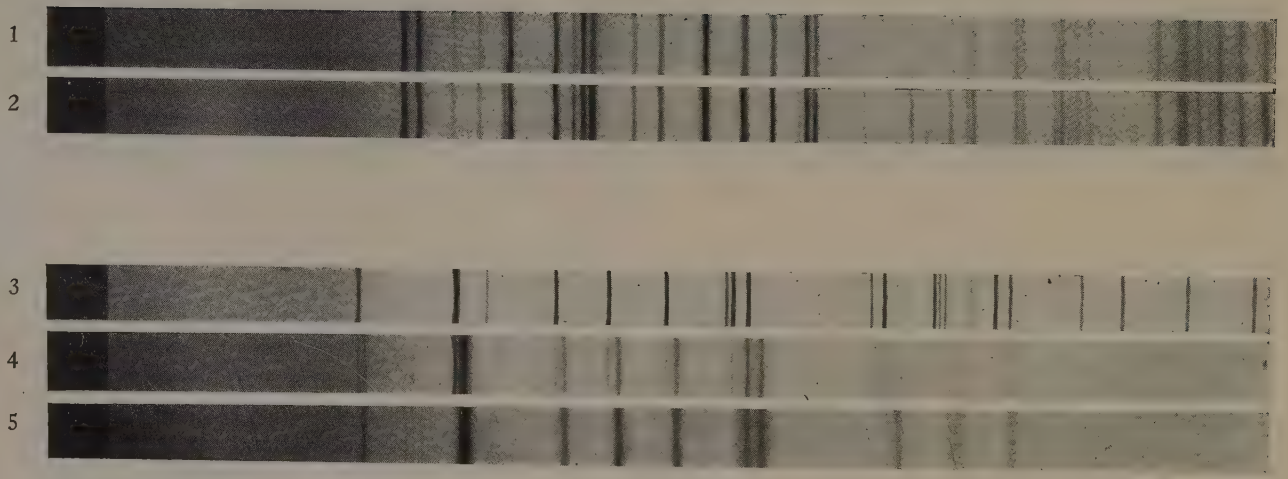

1
2
3
4
5

PLANCHE XIV

Diagrammes de diffraction relatifs à la solution solide de diverses Corallinées.

1. Calcite pure.
2. *Jania rubens* (L.) Lamour. (Iles Baléares).
3. *Corallina mediterranea* Aresch. (Iles Baléares).
4. *Corallina officinalis* L. (Iles Baléares).
5. Calcite pure.
6. *Jania rubens* + calcite.
7. *Corallina mediterranea* + calcite.
8. *Corallina officinalis* + calcite.

1
2
3
4
5
6
7
8

à aragonite). Déjà Prat et Glasnerova [209] avaient remarqué que les *Melobesia* recouvrant les thalles de *Padina* sont formés de calcite, ce qu'ils avaient mis en évidence par des réactions de coloration différentielle, et à ce propos ils insistaient sur la spécificité présentée par les épiphytes. L'existence de ces faits rend particulièrement délicate l'interprétation du mécanisme d'élaboration des deux variétés, elle interdit de penser à un déterminisme causé par le milieu marin.

Les auteurs qui se sont intéressés à cette question [208] ont noté qu'on ne trouve dans une espèce végétale qu'une seule variété allotropique de calcaire (à l'opposé, les organismes animaux présentent souvent un mélange des deux variétés (1).

En première approximation, il semble, en effet, qu'une espèce végétale soit caractérisée par la présence d'une variété minéralogique. Pourtant, un examen attentif des spectres X révèle une plus grande complexité. Ainsi, dans les Algues à « calcite », on note outre la solution solide de magnésium dans la calcite, la présence d'une seconde solution solide de même type, moins riche que la première en magnésium mais en beaucoup plus faible quantité, on trouve aussi parfois de l'aragonite à l'état de traces (*Lithophyllum tortuosum* et *Ncogoniolithon notarisii*). Il est permis de se demander si ces substances ne proviennent pas d'éléments étrangers (détritiques ou résultant d'une précipitation à partir d'eau de mer). On pourrait envisager également l'hypothèse d'une transformation de la solution solide dans l'eau de mer ou dans le milieu intérieur plutôt que d'une précipitation intracellulaire complexe.

B. — **Algues d'eaux douces**

L'incrustation dans les Algues d'eaux douces analysées est sous forme calcitique (tableau XX, page 116). Il apparaît des traces d'aragonite dans les Characées dont les espèces se sont développées dans les eaux saumâtres.

(1) On peut aussi faire remarquer qu'*in vitro*, on obtient souvent calcite et aragonite lors de la précipitation de Ca CO_3.

Les Cyanophycées ont la propriété de précipiter une quantité parfois importante de carbonate de calcium. Chez les *Rivularia* et les *Schizothrix*, le calcaire se forme dans le mucilage qui enveloppe les filaments; il donne naissance à de véritables tufs (*Rivularia haematites* (D.C.) Ag.) présentant une zonation concentrique correspondant à une croissance périodique des thalles. Dans les concrétions les plus volumineuses, seules les parties externes sont occupées par les Algues vivantes, les filaments les plus anciens, situés à l'intérieur, meurent et se réduisent à des gaines vides.

Les Chlorophycées d'eau douce possèdent un nombre extrêmement réduit d'espèces incrustées. Le thalle d'*Oocardium stratum* Naegeli est formé de cellules assemblées en de nombreux canaux remplis de mucilage et calcifiés.

On rencontre également une minéralisation des Characées placées actuellement dans l'embranchement des Chlorophytes, ces plantes vivent exclusivement dans les eaux douces ou saumâtres. L'incrustation calcaire observée dans certaines espèces (*Chara fragilis* Desv., *Chara hispida* L.) correspond à un dépôt de surface.

Dans ces différents végétaux, la précipitation du carbonate de calcium résulte, en partie du moins, de l'absorption du gaz carbonique au cours de la photosynthèse; on a émis également l'hypothèse d'un mécanisme bactérien.

II — ÉTUDE DE LA SOLUTION SOLIDE (Ca, Mg) CO_3

Le matériel dont nous disposions nous a permis d'étudier les variations du rapport du magnésium au calcium de la solution solide (Ca, Mg) CO_3 principalement dans la famille des Corallinacées. Les solutions solides diffèrent par la dimension de leur maille. La loi de VÉGARD (approximativement vérifiée) précise que les dimensions réticulaires varient linéairement avec la concentration du corps

dissous. Il suffit de déterminer la valeur des paramètres de la maille calcitique pour en déduire la teneur en magnésium.

Nous avons utilisé la courbe tracée par K.-E. Chave [173] qui donne les valeurs de la teneur en magnésium en fonction des déplacements de l'équidistance d_0 des plans de clivage de la calcite (100). Remarquons que l'on ne peut ainsi déterminer que le magnésium contenu dans la solution solide et non pas le magnésium total, celui-ci pouvant en effet entrer dans la composition d'autres sels non décelables par les rayons X et de substances organiques (chlorophylle).

Détermination de la teneur en magnésium

Pour déterminer la teneur en magnésium de la solution solide, nous avons utilisé la méthode mise au point par L. Walter-Lévy [219]. Elle consiste à évaluer le déplacement de l'équidistance $d_0 = 3{,}0384$ Å des plans de clivage de la calcite, par rapport à la calcite chimiquement pure prise comme étalon. A cet effet, un diagramme a été effectué sur un mélange de deux parties d'Algue pulvérisée et d'une partie de calcite pure. Les spectres de la calcite et de la solution solide apparaissent distinctement (Pl. XIII et XIV). L'écart Δ l des deux raies, correspondant respectivement aux plans de clivage de la calcite et de la solution solide, lu à l'aide d'un spectroprojecteur varie, suivant les échantillons, de 30 à 55.10^{-3} cm pour la petite chambre Seeman-Bohlin, de 60 à 110.10^{-3} cm pour la grande chambre.

Cet écart permet d'évaluer très simplement les variations Δd de l'équidistance des plans de clivage d_0. Il se trouve en effet, qu'avec une approximation suffisante, pour le montage utilisé:

$$-\Delta d \text{ Å} = \Delta l \text{ cm}$$

lorsqu'on emploie la petite chambre

$$-\Delta d\ \text{Å} = \Delta\ 1/2\ \text{cm}$$

dans le cas de la grande chambre, ce qui peut se démontrer à partir de la formule de Bragg $d = \lambda/2 \sin \theta$ [219].

La teneur en magnésium % de la solution solide est égale à

$$\Delta d\ \text{Å} \times 91$$

jusqu'à $\Delta d = 53.10^{-3}$ Å. Au-dessus, il faut s'en référer à la courbe de Chave d'après les équidistances $d_0 - \Delta d$ c'est-à-dire $(3{,}0384 - \Delta d)$ Å.

En donnant nos résultats, nous ne ferons état que des déplacements $\Delta\ d.10^{-3}$ Å de l'équidistance d_0, qui traduisent fidèlement les données expérimentales.

Les résultats obtenus, relatifs aux Algues marines et aux Algues d'eaux douces, sont consignés respectivement dans les tableaux XIX et XX.

A. — **Algues marines**

1. *Variation de la teneur en magnésium dans le thalle des Corallinées*

Nous avons choisi parmi les Corallinacées, pour une étude précise, un petit nombre d'espèces communes, provenant de stations diverses, appartenant aux deux sous-familles des Corallinées et des Mélobésiées, dont la distinction repose sur l'absence d'articulation dans le second groupe.

Les Corallinées se révèlent un matériel permettant de suivre les variations du magnésium lors du développement d'un thalle, dans les diverses parties de la plante et après la mort de celle-ci.

a) Développement d'une Corallinée

Nous avons pu récolter *Corallina mediterranea* Aresch. à divers stades de croissance à Santa Margherita (Golfe de Gênes). Le thalle est à l'origine constitué d'une croûte

basilaire (tout à fait comparable à une Mélobésiée) sur laquelle se développent ultérieurement des axes simples verticaux. Nous avons trouvé pour les croûtes basilaires, se présentant sous forme de disques roses de 1 à 2 mm de diamètre les valeurs 41 et 42; pour les croûtes minces plus développées ayant 5 à 10 mm dans leur plus grande dimension, 41, 42, 41 et pour les thalles horizontaux de jeunes plantes présentant des axes verticaux de 2 à 8 mm de hauteur, 39, 42, pour les thalles, 45 et 46 pour les axes verticaux. Ainsi, dans les plantes jeunes, les valeurs des déplacements dans le thalle horizontal sont nettement inférieures à celles trouvées pour le thalle vertical.

b) Diverses parties du thalle (plante adulte)

Les Corallinées adultes sont formées de frondes très ramifiées suivant le mode penné, composées d'articles. Ces « tiges » se développent sur la croûte basale, qui a même

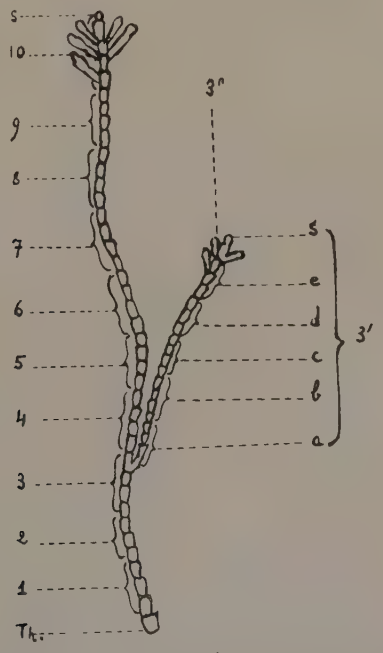


Fig. 7.
Corallina mediterranea Aresch. Plante vivante.

constitution anatomique qu'un thalle de *Lithothamnium;* celle-ci fait défaut dans *Corallina squamata* Ellis.

Dans un lot de *Corallina mediterranea* Ar. récolté dans l'Océan Atlantique (rade de Brest) nous avons choisi un individu bien développé haut d'environ 5 cm et abondamment ramifié. Nous avons étudié systématiquement les diverses parties du thalle vertical en les découpant par fractions ne comportant que quelques articles (fig. 7). Les variations correspondantes de l'équidistance, en 10^{-3} Å, sont mentionnées dans le tableau XV.

Ainsi, dans cette plante, la teneur en magnésium, minimale à la surface du thalle horizontal (plus riche que l'intérieur) croît assez brusquement dans le thalle vertical pour décroître progressivement vers ses extrémités.

Trois espèces de Corallinées, *Corallina mediterranea* Aresch, *Corallina officinalis* L. et *Corallina squamata* Ellis, provenant de la Manche, de l'Océan Atlantique et de la Méditerranée (Pl. XIII) ont été examinées plus sommairement en ce qui concerne le thalle vertical. Les dépla-

TABLEAU XV

Corallina mediterranea Aresch. (Rade de Brest)

Plante vivante

Déplacements (en 10^{-3} Å)

Thalle horizontal	Thalle vertical				
	Axe principal	Axes secondaires	Rameaux tertiaires	Article terminal	
Th. (superf.) 36	Fragment 1 41				
» (prof. 39	2 42				
	3 40	3′ a 40	3″ 36	3′ s 36	
	4 41	b 40			
	5 42	c 39			
	6 40	d 38			
	7 38	e 38			
	8 40				
	9 37				
				10 s 36	

cements sont donnés dans le tableau XVI. Ils sont minimaux pour le thalle horizontal, s'élèvent dans l'axe principal du thalle vertical, décroîssent dans les rameaux et plus encore dans les articles terminaux, pour les Algues de Méditerranée. Dans celles-ci, les maximums semblent se situer plutôt dans la partie supérieure de l'axe vertical que vers sa base comme le montrent les figures 8 et 9. Celles-ci révèlent que, d'une part, les déplacements sont beaucoup plus élevés dans les plantes récoltées en Méditerranée que pour celles vivant dans les mers plus froides, d'autre part que les maximums sont moins importants pour les espèces vivant dans la Manche et l'Atlantique que pour celles de Méditerranée.

TABLEAU XVI

Examen aux rayons X de 3 espèces de Corallina

Déplacements en 10^{-3} Å

Espèces et Provenances	Thalle horizontal	Thalle vertical			
		Axe principal moitié inférieure	Axe principal moitié supérieure	Rameaux	Article terminal
—	—	—	—	—	—
Corallina mediterranea Aresch.					
Dinard	37	39	38	36	37
Brest	37	40	40	38	36
»	37	41	39	36	36
Sta Margherita	40	45	48	46	42
»	40	42	47	45	42
»	40	45	50	46	43
Isola Palmeria	41	43	45	45	40
Villefranche	37	42	45	40	38
Antibes	40	46	48	45	41
Corallina officinalis L.					
Dinard	37	40	40	37	41
»		42	40	40	40
Sta Margherita	40	48	50	47	43
Corallina squamata Ellis					
Dinard		40	42	40	40

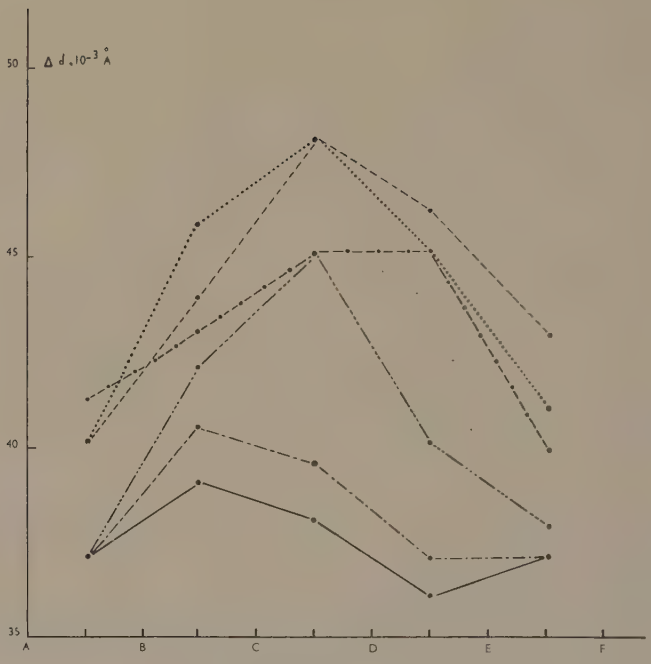


FIG. 8.

Variation de la teneur en magnésium dans les diverses parties du thalle de *Corallina mediterranea* Aresch.

En abscisse: AB, Thalle horizontal; BC, Axe principal, moitié inférieure; CD, Axe principal, moitié supérieure; DE, Rameaux; EF, Article terminal. (Les dimensions respectives de ces différentes parties sont figurées de manière arbitraire).

———— Dinard.
—.—.—.—. Brest (Rade).
- - - - - - Santa Margherita.
— — · — — Isola Palmeria (Grotte « di Azura »).
...—...—... Villefranche.
..... Antibes.

On note que, dans le cas de *Corallina mediterranea*, des différences apparaissent entre les valeurs maximales des plantes récoltées dans des zones où les conditions sont comparables: 45 à Villefranche, 48 dans le golfe de Gênes. Les écarts peuvent provenir de l'action des facteurs locaux. Par ailleurs dans deux localités très voisines nous avons trouvé 48 à Santa Margherita et 45 à Isola Palmeria (Grotte « di Azura »); dans cette dernière localité, les

plantes sont de petites dimensions atteignant au plus 2 cm de hauteur, les conditions de vie sont différentes, l'Algue se trouve dans la zone intertidale, ce qui est exceptionnel pour *Corallina mediterranea*.

c) Evolution de la teneur en magnésium après la mort de la plante

Il est intéressant de compléter l'étude des fluctuations du magnésium au cours du cycle d'une Corallinée par l'analyse de cet élément après la mort du végétal. Des individus morts de *Corallina mediterranea* ont été récoltés, dans la rade de Brest, à côté de buissons de thalles vi-

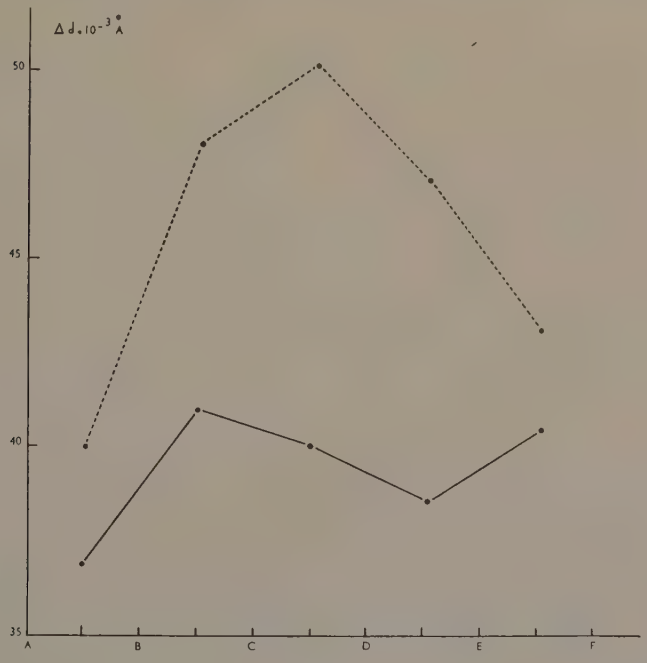


Fig. 9.

Variation de la teneur en magnésium dans les diverses parties du thalle de *Corallina officinalis* L.

En abscisse: AB, Thalle horizonal; BC, Axe principal, moitié inférieure, CD, Axe principal, moitié supérieure; DE, Rameaux; EF, Article terminal.
———— Dinard.
- - - - - - Santa Margherita.

vants. L'un d'eux a été examiné par portions de 3 à 4 articles, de la base de l'axe principal jusqu'aux ramifications tertiaires (fig. 10). Les résultats (tableau XVII) comparés

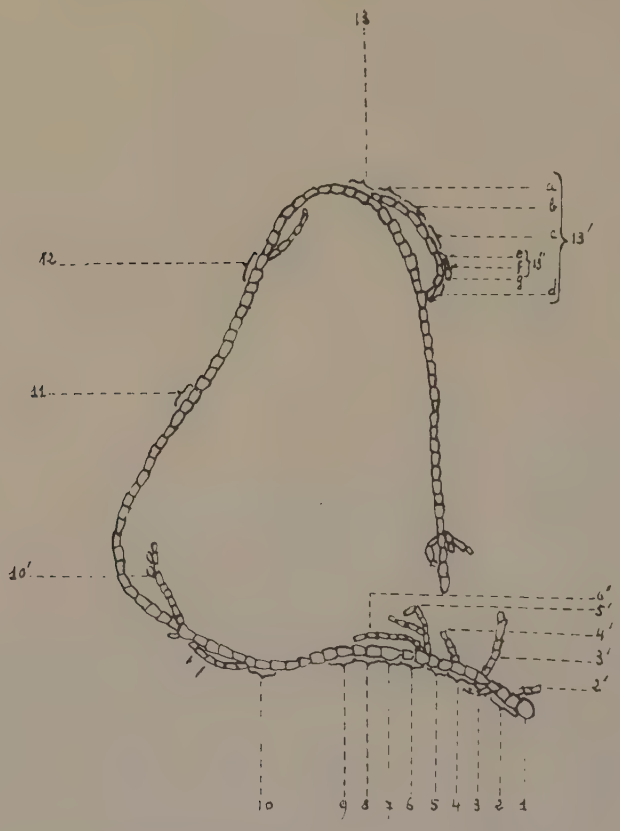


Fig. 10.

Corallina mediterranea Aresch. Plante morte (Rade de Brest).

à ceux du tableau XV nous montrent que, d'une part, les variations de l'équidistance d_0 sont à peu près constantes, de 35 à 37 soit en moyenne 36; d'autre part, les valeurs obtenues sont moins élevées que dans le thalle vivant de même espèce et de même provenance (moyenne 40). Ce résultat est en accord avec le fait déjà constaté que la teneur en magnésium dans la solution solide diminue après la mort du végétal [173]. L'étude détaillée d'une Mélobésiée,

Lithophyllum tortuosum, apporte une confirmation de cette diminution de la teneur en magnésium, lorsque le cycle vital est achevé.

TABLEAU XVII

Corallina mediterranea Aresch. (Rade de Brest)

Plante morte

Déplacements (en 10^{-3} Å)

	Thalle vertical							
	Axe principal		Axes secondaires			Rameaux tertiaires		
	—		—			—		
Fragment	1	35						
	2	35	2′		37			
	3	36						
	4	36	4′		38			
	5	35						
	6	35	6′		36			
	7	36						
	8	35						
	9	37						
	10	37	10′		36	10″		35
	11	37						
	12	36						
	13	38	13′	a	39	13″	e	35
				b	38		f	34
				c	39		g	35
				d	35			

2. *Variation de la teneur en magnésium dans le trottoir à Lithophyllum tortuosum*

L'analyse aux rayons X des diverses parties d'un trottoir à *Lithophyllum tortuosum*, qui permet de suivre l'évolution de la composition chimique d'une Algue dans un cas très particulier, s'impose par ailleurs, dans la mesure où elle permet de préciser la structure d'une formation que l'examen microscopique a révélée.

Nous avons choisi plusieurs fragments provenant de la presqu'île d'Antibes et du golfe de Gênes. Seule la partie extérieure, superficielle, du trottoir est constituée d'Al-

gues vivantes, en dessous se trouvent des thalles morts réunis entre eux par un ciment, l'intérieur est comparable à une roche dont l'examen microscopique a révélé la diversité des constituants (1). Les résultats fournis par un certain nombre d'analyses (tableau XVIII) nous permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

Le trottoir donne toujours un diagramme identique à celui des différentes Algues ; ceci semblerait indiquer que le ciment calcaire qui enrobe les thalles et les divers éléments est, comme l'incrustation de *Lithophyllum tortuosum*, constitué par une solution solide type calcite (2). La répartition du magnésium est variable, cet élément est en général plus abondant dans les thalles vivants que dans les thalles morts qui par suite du développement de cette

TABLEAU XVIII

Examen aux rayons X du trottoir à Lithophyllum tortuosum

Déplacements (en 10^{-3} Å)

Origine	Algues vivantes	Algues mortes	Intérieur
—	—	—	—
Presqu'île d'Antibes : Pointe Bacon	43	44	42
» » (Coussinet)	43	43	42
Golfe de Gênes : Sta Margherita	47	45,5	45
» Isola Palmeria	49	46	47
» »	44,5	43,5	42,5

formation se sont disposés à l'intérieur. Dans les cas les plus typiques (échantillons du golfe de Gênes) la teneur en magnésium est moins élevée dans la partie située immédiatement en dessous des Algues vivantes, que dans la

(1) La plupart des éléments détritiques ne sont pas décelables par examen roentgénographique, toutefois on peut noter la présence de traces d'aragonite et de quartz.

(2) L'analyse confirme que la nature chimique du substrat (dolomie de la Pointe Bacon) n'influe pas sur la variété minéralogique du calcaire dans le trottoir.

partie superficielle, les valeurs sont encore plus basses à l'intérieur. Pour les fragments de la Pointe Bacon, il faut atteindre le niveau inférieur pour qu'apparaisse une diminution notable. Les variations sont encore moins sensibles dans les coussinets qui représentent une formation plus homogène. Ces fluctuations sont dues, peut-être, à une constitution plus ou moins rapide du trottoir entraînant des différences d'âge des thalles. Par ailleurs, les teneurs en magnésium, nettement plus élevées dans les échantillons du golfe de Gênes résultent vraisemblablement de l'influence des facteurs locaux et tout particulièrement de l'agitation de l'eau. Nous avons fait remarquer que les stations de Santa Margherita et Isola Palmeria sont violemment battues tandis que la Pointe Bacon l'est beaucoup moins. Cette observation est conforme aux résultats obtenus par A. Rivière [213] : l'aération des eaux par agitation est favorable à la fixation du magnésium sur les sédiments calcaires.

3. *Variations du rapport du magnésium au calcium dans diverses espèces*

Nous avons examiné de nombreuses espèces essentiellement de Corallinacées provenant de mers froides, tempérées (avec ou sans marées) et chaudes. Les déplacements de l'équidistance d_0 des plans de clivage, proportionnels à la teneur en magnésium, sont relatifs aux déterminations faites sur l'ensemble de la plante, en s'efforçant d'obtenir un échantillon aussi homogène que possible.

L'examen du tableau XIX dans lequel sont rassemblés les résultats montre que dans les Algues marines, le magnésium entre toujours en proportion importante dans le réseau de la calcite, les déplacements étant compris, chez les Corallinacées, entre 27 et 54.10^{-3} Å et les équidistances correspondantes entre 3,011 et 2,984 Å, ce qui, d'après le diagramme de Chave, donne des teneurs en carbonate de magnésium % de la solution solide, comprises entre 8,6 et 18,2.

TABLEAU XIX

Examen aux rayons X des Algues marines

1 — Algues a Calcite

Espèces	Origine	Δd 10^{-3} Å
CORALLINACÉES	—	—
CORALLINÉES		
Corallina officinalis L.	Lofoten	34,5
	Kristiansund	37,5
	Bergen	37,5
	Granville	39
	Dinard	40
	Biarritz	42
	Gênes	45
	Baléares	47
Corallina mediterranea Aresch.	Dinard	38
	Rade de Brest	39
	Gênes	43
	Villefranche	42
	Antibes	46
	Baléares	44
Corallina squamata Ellis	Dinard	39
Corallina granifera Ell. et Sol.	Antibes	44
	Alexandrie	44
Corallina cuvieri Lamour.	Port Phillip	41,5
— var. *crispata*	Port Western	42
Corallina gracilis Lamour. fa. *densa* Collins	Californie	48
Jania rubens (L.) Lamour.	Le Croisic	42
	Gênes	45
	Antibes	48
	Baléares	47
Jania corniculata (L.) Lamour.	Cherbourg	34
Amphiroa rigida Lamour.	Villefranche	39
	Agay	41
Amphiroa beauvoisii Lamour.	Casablanca	47
Amphiroa pusilla Yendo	Ile Turner	54
Amphiroa stelligera Lmk.	Port-Phillip	38,5
MELOBESIÉES		
Lithophyllum incrustans Phil.	Granville	42
	Dinard	45
	Biarritz	48
	Gênes	46
	Antibes	48

Espèces	Origine	Ad 10^{-3} Å
MÉLOBÉSIÉES		
Lithophyllum racemus (Lmk.) Fosl.	Baléares	38
Lithophyllum amplexifrons (Harv.) Heyd.	Port-Phillip	35
Lithophyllum tortuosum (Esper) Fosl.	Biarritz	43
	Gênes	47
	Monaco	45
	Villefranche	43
	Antibes	43
	Marseille	43
	Banyuls	41
	Sicile	44
	Iles Cyclopes	42
Dermatolithon papillosum (Zan.) Fosl.	Gênes	43
	Antibes	46
— var. *cystoseirae* (Hauck.) Lem.	Gênes	46
	Antibes	46
Dermatholithon pustulatum (Lamour.) Fosl.	Antibes	45
Dermatholithon hapalidioides (Crouan) Fosl.	Gênes	37
Pseudolithophyllum expansum (Phil.) Lem.	Gênes	40
	Banyuls	43
Pseudolithophyllum orbiculatum (Fosl.) Lem.	Gênes	37
	Antibes	44
Neogoniolithon notarisii (Dufour) Set. et Mas.	Gênes	42
	Antibes	45
Neogoniolithon mamillosum (Hauck) Set. et Mas.	Banyuls	40
Porolithon reinboldi Weber et Fosl.	Rikitea	52
Porolithon onkodes (Fosl.) Heydrich	Rikitea	46
Porolithon craspedium Fosl.	Ile Tuamotu	49
Porolithon antillarum Fosl. et Hove.	Porto-Rico	51
Mesophyllum lichenoïdes (Ellis) Lem.	Cherbourg	40
	Dinard	43
	Biarritz	47
	Monaco	44
	Banyuls	44
Mesophyllum lichenoïdes (Ellis) Lem. *fa patenor*	Port-Phillip	40
Lithothamnium calcareum (Pall.) Aresch.	Paimpol	40,5
	Ile Glenans	43
grande forme	Dinard	41
petite forme	Dinard	42,5
Lithothamnium nodulosum Fosl.	Norvège	34
Lithothamnium breviaxe Fosl.	Canada	27
Lithothamnium compactum Kjellmann	Canada	34

Espèces	Origine	Δd 10^{-3} Å
MÉLOBÉSIÉES		
Lithothamnium glaciale Kjellman	Norvège	38
Lithothamnium corticiforme (Huetz) Fosl.	Port-Phillip	40
Lithothamnium bornetii Fosl.	Banyuls	42
Lithothamnium valens Fosl.	Tunisie	41
Lithothamnium lenormandii (Aresch.) Fosl.	Granville	34
	Gênes	47
Melobesia farinosa Lamour.	Gênes	33
— *var. solmsiana* (Falk.) Fosl.	Gênes	35
Melobesia zonalis (Crouan) Fosl.	Gênes	35
CERAMIACÉES		
Ceramium ciliatum (Ellis) Ducl.	Antibes	48
CLADOPHORACÉES		
Cladophora sp.	Antibes	26
	Vaccarès	25
ULVACÉES		
Enteromorpha intestinalis (L.) Link.	Vaccarès	25
2 — Algues a Aragonite		
SQUAMARIACÉES		
Peyssonnelia rubra (Grev.) J. Ag.	Baléares	
Peyssonnelia polymorpha (Zan.) Schm.	Monaco	
	Banyuls	
	Baléares	
Peyssonnelia frutescens nov. sp. (1) Lem.	Ile Maurice	
Cruoriella dubyi (Crouan) Schm.	Antibes	
RISSOELLACÉES		
Rissoella verruculosa (Bert.) J. Ag.	Antibes	
HELMINTHOCLADIACÉES		
Liagora viscida (Forsk.) C. Ag.	Villefranche	
DICTYOTACÉES		
Padina pavonia (L.) Gaillon	Gênes	
	Antibes	
	Baléares	
UDOTÉACÉES		
Halimeda tuna (Ell. et Sol.) Lamour.	Villefranche	
	Baléares	
Halimeda opuntia (L.) Lamour.	Guadeloupe	
— *fa triloba*	Bikini	
Penicillus capitatus Lamour.	Martinique	
DASYCLADACÉES		
Acetabularia mediterranea Lamour.	Villefranche	

(1) Récentes déterminations de M. Lemoine [153].

Les valeurs obtenues pour *Ceramium ciliatum* (Ell.) Ducl. sont du même ordre de grandeur; chez les *Cladophora* et les *Enteromorpha* elles sont nettement plus faibles; il convient de rappeler qu'il s'agit d'un cas très particulier de calcification.

Il est difficile, d'après les données actuelles, d'établir des règles générales qui permettraient de distinguer l'influence des facteurs spécifiques et celle des facteurs exogènes, tels que la température et la salinité de l'eau de mer, mais nous pouvons toutefois formuler les conclusions suivantes.

a) *Influence des facteurs spécifiques*

Il est intéressant de comparer les deux sous-familles des Corallinées et des Mélobésiées. Les écarts sont du même ordre de grandeur dans ces deux groupes; les valeurs extrêmes des déplacements maximaux ont été observées chez *Amphiroa pusilla* Yendo (54) et *Porolithon reinboldi* Web. et Fosl. (52). Les valeurs moyennes sont de l'ordre de 40 pour trois espèces de *Corallina* de même que pour *Lithothamnium calcareum* récoltés dans la région de Dinard.

S'il est permis de comparer, au point de vue anatomique, une croûte basilaire de *Corallina* à un thalle crustacé de *Lithothamnium*, des différences apparaissent dans la composition chimique, les teneurs en magnésium sont généralement plus faibles dans le cas des Corallinées, pour des plantes vivant dans une même mer.

Lorsqu'il a été possible de recueillir dans une même région divers échantillons permettant un nombre suffisant de mesures, on constate que les valeurs obtenues pour les différentes espèces d'un même genre sont souvent du même ordre de grandeur; nous avons en effet obtenu une moyenne de 45 pour *Corallina* en Méditerranée, 49 dans les mers chaudes pour *Porolithon*, 33 pour *Lithothamnium* dans les mers froides, et 35 pour *Melobesia* dans le golfe de Gênes.

Pour une même espèce, le déplacement varie en fonction des conditions du milieu extérieur; mais il y a lieu de remarquer que les valeurs peuvent résulter de différences de formes ou de variétés.

Ainsi, les moyennes des déterminations effectuées sur deux variétés de *Lithothamnium calcareum* (Pall.) Ar. de même provenance (« le Jardin », baie de Saint-Malo) ont donné des résultats différents, 41 pour une grande fome, 42,5 pour une petite. Des différences du même ordre de grandeur apparaissent dans le cas de *Melobesia farinosa,* récoltée dans le golfe de Gênes, var. *typica,* 33, var. *solmsiana* (Falk) Fosl., 35.

b) *Influence du milieu marin*

A la lecture du tableau XIX, il apparaît que les Algues les plus riches en magnésium [*Amphiroa pusilla* (54), *Poro-*

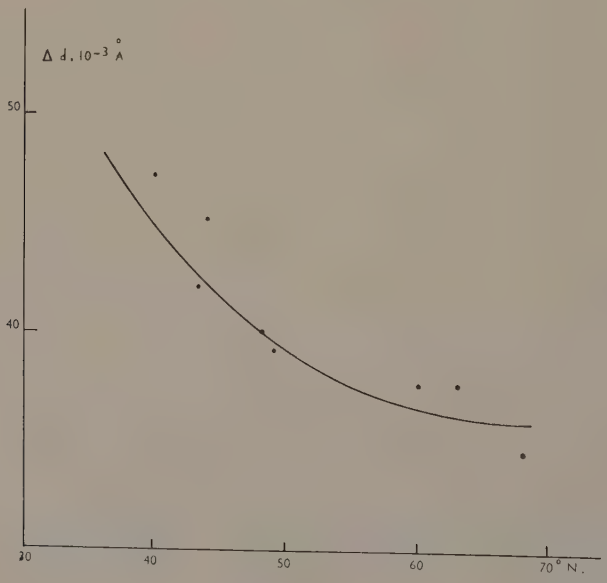


Fig. 11.
Variation de la teneur en magnésium de *Corallina officinalis* L. en fonction de la latitude.

lithon reinboldi (52)] se développent dans les mers chaudes, inversement, les Algues dont la teneur en magnésium est la plus faible [*Lithothamnium breviaxe* (27)] se rencontrent dans les mers froides.

Une telle comparaison est plus valable quand on analyse une même espèce capable de vivre dans diverses mers; celle-ci a pu être faite pour *Corallina officinalis, Corallina mediterranea, Jania rubens,* les valeurs des déplacements sont en effet respectivement de 40, 39 et 42 pour les échantil-

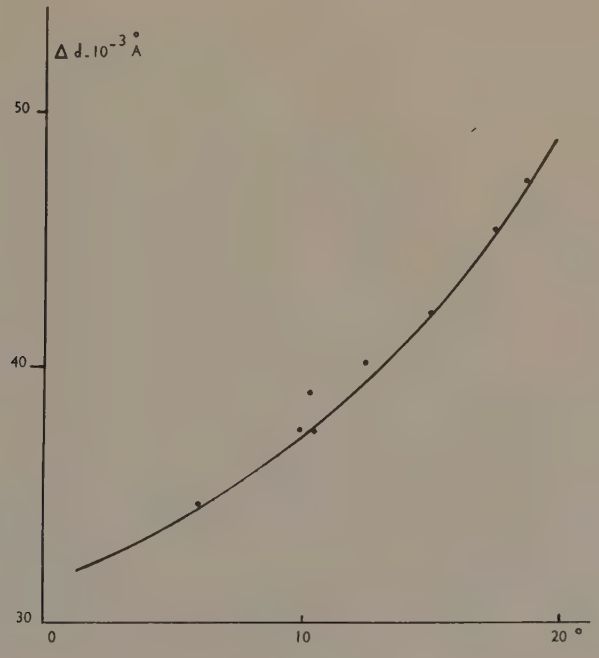


Fig. 12.
Variation de la teneur en magnésium de *Corallina officinalis* L. en fonction de la température.

lons récoltés dans la Manche et l'Océan Atlantique et 46, 44, 47 pour les mêmes Algues vivant en Méditerranée.

Dans le cas de *Corallina officinalis,* les échantillons ont été prélevés dans 8 stations différentes, les résultats ont été

groupés en fonction de la latitude, de la température et de la salinité et représentés graphiquement (fig. 11, 12 et 13). Les points représentatifs se placent régulièrement sur une courbe ascendante, lorsque la température de l'eau de mer augmente. En ce qui concerne la latitude et la salinité, les

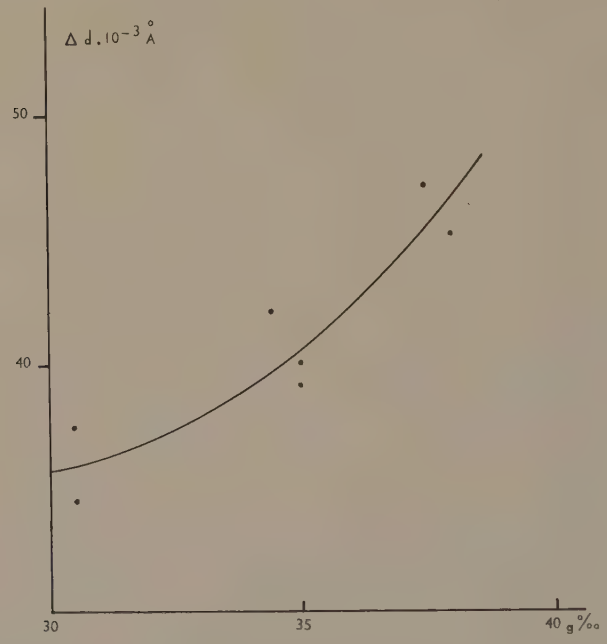


Fig. 13.
Variation de la teneur en magnésium de *Corallina officinalis* L. en fonction de la salinité.

points représentatifs montrent encore que la teneur en magnésium décroît avec la latitude et croît avec la salinité.

En définitive, on observe une relation entre l'augmentation de la teneur en magnésium et l'accroissement des valeurs moyennes de la température et de la salinité des hautes vers les basses latitudes ; il existe une relation entre ces trois facteurs ; une température élevée, par suite d'une évaporation intense, entraîne une augmentation de la concentration en sels de l'eau de mer (chapitre I).

Toutefois, à considérer l'ensemble des résultats groupés dans le tableau XIX, on remarque des valeurs aberrantes; il faut en rechercher l'explication dans l'influence des facteurs locaux: profondeur d'immersion, courants littoraux, orientation et configuration du littoral, apport d'eau douce, importance de la marée ou du marnage, agitation de l'eau liée au déferlement, densité du peuplement végétal avoisinant modifiant la teneur en O_2 et CO_2 du milieu marin. Ces facteurs entraînent des variations locales parfois importantes de température, de salinité et aussi de pH (1).

Rappelons l'exemple de *Corallina mediterranea* vivant dans la zone intertidale (Isola Palmeria) (p. 102); celui du trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (p. 106), dans lequel la teneur en magnésium ne varie pas régulièrement en fonction de la température et de la salinité. Remarquons aussi que pour des plantes draguées à — 35 m dans la région de Banyuls: *Neogoniolithon mamillosum* (40), *Lithothamnium bornetii* (42), ou à — 65 m aux Baléares: *Lithophyllum racemus* (38), la valeur relativement faible des déplacements, pour des Algues méditerranéennes, peut résulter de l'abaissement de la température des eaux en fonction de la profondeur.

B. — **Algues d'eaux douces**

Les radiogrammes montrent que dans les Algues d'eaux douces Cyanophycées et Chlorophycées (tableau XX), l'incrustation est constituée de calcite ou du moins d'une solution solide dont le déplacement est inférieur à la limite de sensibilité de la méthode 10. 10^{-3} Å. Il en est de même dans *Chara hispida* L. Dans deux espèces de Characées vivant dans des eaux saumâtres, la teneur en magnésium devient appréciable $\Delta d = 15$ et 17 10^{-3} Å, mais reste toutefois très inférieure à celle des Algues marines, ce qui semble démontrer l'influence de la composition du milieu extérieur sur la teneur en magnésium de l'Algue.

(1) Les variations de pH ont été étudiées particulièrement dans les mares par R. Lami [149], tandis que J. Feldmann [137] a insisté sur les variations locales de température. Plus récemment, E. Vacelet [166] a fait une étude physico-chimique des mares supra-littorales à salinité variable.

TABLEAU XX

Examen aux rayons X des Algues d'eaux douces

		Calcite	Δd 10—3 Å	Aragonite
CYANOPHYCÉES		—	—	—
NOSTOCACÉES				
Rivularia haematites (D.C.) Ag.	Schächental (Suisse)	+++	< 10	
Schizothrix lacustris A. Br.	Lac de Traun (Autriche)	+++	< 10	
	Lac de Lunz (Autriche)	+++	< 10	
CHLOROPHYCÉES				
DESMIDIACÉES				
Oocardium stratum Naegeli	Schächental	+++	< 10	
CHAROPHYCÉES				
CHARACÉES				
Chara hispida L. fa *macracantha* Br. ...	Percy (Manche)	+++	< 10	+
Chara fragilis Desv. var. *pulchella* Wall.	Clairmont (Loire Atl.)	+++	17	+
Chara sp.	Carentan (Manche)	+++	15	+

Il est à remarquer, que dans les échantillons de Characées exempts de tout élément étranger chimique ou biologique, de l'aragonite a pu être décelée, en faible quantité il est vrai.

La présence de solution solide, de même que celle de traces d'aragonite peuvent être imputées au fait que les Characées examinées proviennent d'eaux saumâtres; ces variétés allotropiques ne se rencontrent pas, en effet, chez les Cyanophycées qui vivent uniquement dans les eaux douces.

III. — LES CONSTITUANTS MINÉRAUX DES ALGUES MARINES

Nous avons complété les résultats précédents par l'analyse spectrographique de quelques espèces de Corallinacées provenant en majeure partie de la Manche (Dinard).

également de Méditerranée (Baléares) et, à titre de comparaison, nous avons choisi deux Algues à aragonite : *Halimeda tuna, Padina pavonia.*

Les Algues pulvérisées, sans avoir subi aucun traitement préalable, ont été soumises à l'analyse spectrographique. Les spectres d'arc ont été pris entre électrodes de charbon dans la région comprise entre 2 300 et 5 900 Å. Un certain nombre d'éléments ont pu ainsi être décelés. L'ordre de grandeur approximatif est exprimé par les signes suivants :

+++	présence en quantité importante
++	petite quantité
+	traces
o	absence

Les résultats obtenus au Laboratoire national d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers ont été rassemblés dans le tableau XXI. Certains éléments, même décelables par spectrographie, peuvent échapper à l'examen. Ces réserves faites et malgré l'inconvénient de la méthode, il est possible de formuler certaines conclusions. En premier lieu, l'analyse spectrographique confirme l'existence, outre le calcium, du magnésium en quantité notable aussi bien dans les espèces aragonitiques que calcitiques.

Parmi les éléments décelés, soulignons le sodium, le potassium, le strontium, le cuivre, le titane dont la présence est constante, généralement à l'état de traces ou au maximum en petite quantité (Na) insuffisante, en tout cas, pour donner un diagramme de rayons X. Le fer n'a été mis en évidence que dans un nombre restreint d'espèces, le plomb semble tout à fait exceptionnel. Parmi les métalloïdes, il convient de signaler le silicium, le bore, très fréquent, en quantité plus importante chez *Halimeda tuna* et *Padina pavonia,* tandis que le phosphore n'a pas été mis en évidence.

TABLEAU XXI

Analyse spectrographique

	B	Si	Ti	P	Na	K	Ca	Sr	Mg	Al	Mn	Fe	Ag	Cu
Corallina officinalis (1)	++	+	+	0	++	+	+++	+	+++	+	0	0	+	+
Corallina mediterranea (1) . ..	++	++	+	0	++	+	+++	+	+++	+	0	0	+	+
Corallina squamata (1)	+	+	+	0	++	+	+++	+	+++	+	0	0	+	+
Jania rubens (2)	+	+	+	0	+	+	+++	+	+++	+	0	0	0	+
Lithophyllum incrustans (1) .	+	++	+	0	++	+	+++	+	+++	+	0	+	0	+
Lithothamnium calcareum (1) grande forme	0	++	+	+	++	+	+++	+	+++	+	+	++	0	+
petite forme	0	++	+	0	+	+	+++	+	+++	+	0	+	0	+
Mesophyllum lichenoides (1) .	0	+	+	0	+	+	+++	+	++	+	0	0	0	+
Halimeda tuna (2)	++	+	+	0	+	+	+++	+	++	+	0	0	0	+
Padina pavonia (2)	++	+	+	0	+	+	+++	+	++	+	0	0	0	+

Origine :

(1) Dinard.
(2) Baléares.

On peut également comparer les constituants inconstants des Corallinées et des Mélobésiées: chez les premières seulement on trouve l'argent, le bore y semble plus fréquent. Dans les trois espèces de *Corallina* analysées, on est frappé par l'homogénéité des résultats, les variations de ces composés minéraux semblent négligeables.

Une mention spéciale doit être faite de *Lithothamnium calcareum* qui présente un intérêt en agriculture, celui-ci, trituré par l'action des vagues et quelquefois même réduit à l'état de fins débris est employé en Bretagne comme amendement calcaire, sous le nom de *maërl*, pour l'amélioration des sols acides schisteux ou granitiques. Les résultats sont fort appréciables malgré une solubilité souvent inférieure à celles d'autres amendements calcaires, d'origine chimique notamment. Le magnésium, en quantité importante, joue vraisemblablement, de même que le calcium, le rôle d'élément plastique. La présence du magnésium peut éviter au calcium d'exercer une action toxique (phénomène d'antagonisme des ions). Le cuivre, le manganèse, le titane, indispensables à faible dose, apparaissent comme des éléments catalytiques (oligodynamiques). Leur présence expliquerait, entre autres, les excellents résultats obtenus lors du chaulage des sols.

IV. — CONDITIONS DE PRÉCIPITATION DE LA SOLUTION SOLIDE (Ca, Mg) CO_3 ET DE L'ARAGONITE

Il est permis de se demander si l'on peut tirer de cette étude des conclusions en ce qui concerne la formation de l'une ou l'autre variété minéralogique de calcaire dans les Algues et, en particulier, de la solution solide chez les Corallinacées.

Nous avons vu que si les facteurs du milieu marin étaient susceptibles de déterminer une variation parfois importante de la composition chimique, par contre ils ne jouent aucun rôle sur la variété cristalline élaborée par

la plante. Quelle que soit son origine, une Corallinacée, par exemple, présentera toujours, dans sa membrane, des cristaux formés de carbonate de calcium et de magnésium. Très souvent on rencontre, vivant ensemble, des espèces calcitiques et aragonitiques. C'est donc à l'influence de facteurs endogènes que l'on peut attribuer la formation de l'une ou l'autre variété allotropique; parmi ceux-ci, la composition ionique du milieu cellulaire joue vraisemblablement un rôle essentiel.

Ce problème du déterminisme de la formation de calcite et d'aragonite a suscité un certain nombre d'interprétations. Ainsi J.-W. Murray [200] a étudié la précipitation des deux variétés de carbonate en fonction de la teneur en magnésium à partir d'une solution de bicarbonate de calcium. Parmi les facteurs régissant la formation d'aragonite, cet auteur note l'influence de la concentration en magnésium, strontium et bicarbonate: une teneur élevée en magnésium entraîne la formation d'aragonite. G. Lucas [194], de son côté, recherche l'action du carbonate neutre de sodium sur l'eau de mer qui peut entraîner l'apparition d'un carbonate double de calcium et de magnésium.

Ces expériences ont été reprises de manière concluante par L. Walter Lévy [218] à partir d'eau de mer de la Manche (environs de Caen): les diverses phases obtenues ont été examinées aux rayons X.

A de l'eau de mer on ajoute une très faible quantité de carbonate de sodium (25 cm^3 à 0,2 mol/l pour un litre d'eau de mer), l'aragonite précipite.

Lorsque cette même quantité de carbonate de sodium est mise en présence d'eau de mer préalablement enrichie en chlorure de calcium (en quantité telle que sa teneur en ions Ca^{++} soit doublée), on obtient une solution pour laquelle $d_0 = 3{,}014$ Å. Par une deuxième addition d'une faible quantité de carbonate de sodium à la liqueur mère filtrée de la solution solide, il se forme un mélange d'aragonite et d'une solution solide où le magnésium est plus

abondant (d_0 est égal à 3,005 Å). Le déplacement est alors du même ordre de grandeur que celui trouvé dans certaines Algues. Une nouvelle addition d'une quantité faible de carbonate à la liqueur mère filtrée donne de l'aragonite.

Ainsi, la solution solide peut apparaître par carbonatation de l'eau de mer si la teneur en calcium est suffisamment élevée, elle fait place à l'aragonite si cette teneur diminue. Les solutions de chlorures de magnésium et de calcium de même titre que l'eau de mer conduisent, entre autres, aux mêmes résultats.

Conclusion

La variété minéralogique du carbonate de calcium chez les Algues dépend essentiellement de facteurs spécifiques. Ceux-ci doivent exercer une influence sur la composition chimique de la cellule, en particulier, sa concentration en sels de calcium qui, peut-être, détermine l'apparition de l'une ou l'autre variété.

Par ailleurs, on s'explique que le magnésium ne puisse entrer dans le réseau de l'aragonite puisqu'il n'existe pas de carbonate de magnésium isomorphe de cette variété allotropique; cet élément existe pourtant dans les concrétions des Algues à aragonite, on peut penser qu'il entre dans la composition d'autres sels que les carbonates: silicates, aluminates, borates, dont l'élément métalloïdique a été décelé par l'analyse spectrale ou d'autres sels non révélés.

La précipitation de cristaux mixtes dans les Algues calcitiques entraîne, dans la membrane, une accumulation plus grande de magnésium qui perd ainsi son pouvoir toxique sur la cellule. La structure de la solution solide permet de faciles fluctuations, lors du développement de la plante, en fonction de sa morphologie dans certaines espèces et varie avec les facteurs du milieu marin.

Cette solution solide instable peut évoluer après la mort du végétal vers la calcite pure stable.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous nous sommes proposé d'étudier les principaux composés calciques qui précipitent dans les végétaux et, pour chacun d'eux, nous n'avons envisagé que quelques uns parmi les nombreux problèmes que pose leur présence dans un groupe déterminé.

Des diverses méthodes d'analyse, utilisables dans le cas d'un matériel biologique, nous avons adopté essentiellement la diffraction par les rayons X en rayonnement rigoureusement monochromatique. Cette analyse se faisant sur le solide intact, permet l'identification certaine d'un constituant lorsque celui-ci se trouve en quantité suffisante, la détermination de l'état de cristallinité d'une substance, l'observation de la coexistence de plusieurs phases. Nous avons pu également montrer la formation de cristaux mixtes et préciser le degré d'hydratation de certains composés.

Une première série de recherches a été entreprise sur quelques sels de calcium dans divers groupes de Cormophytes.

L'oxalate de calcium, très répandu dans la cellule du parenchyme des Phanérogames, se présente sous plusieurs formes correspondant à des degrés divers d'hydratation; l'une, cristallisant dans le système monoclinique est la whewellite; l'autre, la weddellite appartient au système quadratique. S'il n'y a pas d'ambiguïté en ce qui concerne la composition de la whewellite que tous les auteurs s'accordent à considérer comme le monohydrate CaC_2O_4, H_2O, ce que nous avons pu facilement vérifier, il n'est est pas de même pour l'hydrate quadratique, corps difficile à isoler.

La détermination de la teneur en eau de ce composé a suscité des interprétations divergentes; nous avons adopté la formule CaC_2O_4, 2 1/4 H_2O, donnée par G. HAMMARSTEN et ultérieurement confirmée par L. WALTER LÉVY et J. LANIEPCE.

En ce qui concerne les plantes étudiées, nous n'avons jamais rencontré le trihydrate, ce qui est en accord avec les observations faites par les auteurs précédents.

Le mono et le dihydrate sont apparus presque aussi fréquemment l'un que l'autre, le premier domine chez les Solanacées et les Rutacées, le dihydrate chez les Liliacées, et les Bégoniacées.

En première approximation, l'examen des spectres fournis par des espèces appartenant à des familles différentes, semble montrer qu'on ne rencontre dans une espèce qu'un des deux hydrates. Une analyse plus minutieuse des radiogrammes révèle fréquemment la coexistence dans un même végétal des deux hydrates, avec le plus souvent une prédominance de l'un des deux; ceci semble résulter essentiellement de facteurs spécifiques. Ces conclusions ont été confirmées par l'étude détaillée de la famille des Solanacées, dans laquelle la présence d'oxalate de calcium est particulièrement fréquente, celle-ci nous a fourni des résultats comparables dans une même tribu.

Quelques végétaux, en nombre fort limité, contiennent à l'état cristallisé un autre sel organique, le *tartrate de calcium,* le plus souvent mêlé à de faibles quantités d'oxalate. Il est à l'état de tétrahydrate $CaC_4H_6O_4$, 4 H_2O, comme le montre l'analyse de la feuille de *Vitis vinifera* de *Parthenocissus quinquefolia* et de *Zebrina pendula.*

Les Equisétacées sont caractérisées au point de vue chimique par une teneur élevée en silice; celle-ci, amorphe, n'apparaît pas dans les roentgénogrammes. Il en est de même dans le cas d'autres végétaux contenant de la silice dans la membrane cellulaire (Diatomées, Graminées), les diagrammes sont vides de raies; ces concrétions sont trop

peu cristallines pour être reconnues à l'aide de rayons X. Dans les Equisétacées, nous avons pu mettre en évidence le *sulfate de calcium* sous forme de *gypse* $CaSO_4$, 2 H_2O. La présence de cette substance est constante chez *Equisetum arvense, E. pratense, E. palustre, E. fluviatile;* elle existe mais en plus faible quantité dans *E. silvaticum,* ainsi que dans *E. ramosissimum.* Une vérification a été fournie par l'analyse chimique: outre la silice, les *Equisetum* contiennent du calcium et du soufre, les diagrammes obtenus ont une intensité qui augmente avec le pourcentage de soufre et de calcium. Dans le diagramme d'*E. telmateia* apparaissent parfois des raies, appartenant à une espèce chimique différente.

Dans la majorité des cas, le gypse se forme dans les différentes parties de l'appareil végétatif, à l'exclusion des organes souterrains et domine dans les rameaux, il apparaît également dans la tige sporifère d'*E. arvense.*

L'existence de ces différents sels de calcium dépend avant tout de facteurs spécifiques, la composition du sol sur lequel les végétaux se développent semble avoir peu d'influence.

La dernière partie de notre travail a été consacrée à l'étude du *carbonate de calcium* dans les *Algues calcaires.* L'eau de mer dans laquelle elles vivent exerce une influence indiscutable sur le chimisme de ces Thallophytes, il nous a semblé utile de préciser tout d'abord les facteurs du milieu marin ainsi que les caractéristiques essentielles des formes littorales qui leur servent de substrat. Nous avons pris pour exemple les côtes de Méditerranée occidentale (Iles Baléares, Golfe de Gênes, Presqu'île d'Antibes) où un certain nombre de nos échantillons ont été récoltés.

Dans la zone méditerranéenne, on constate l'adaptation des espèces à des variations de température, d'insolation, du régime pluviométrique. L'action combinée de ces facteurs climatiques ainsi que des divers facteurs hydrolo-

giques, en particulier la température de l'eau de mer, la salinité, l'agitation de la mer et le marnage influent de manière complexe sur le modelé des formes et l'étagement des Algues, en relation avec la zonation des formes du relief : mares, plates-formes infralittorales.

Le plus typique, le trottoir à *Lithophyllum tortuosum*, caractéristique de l'étage intertidal est une forme littorale en même temps qu'un type d'association végétale. Sa structure a été précisée par l'emploi de techniques pétrographiques ; l'observation de divers échantillons a révélé une variation de l'importance relative des différents constituants : Algues calcaires, ciment, éléments détritiques d'origine sédimentaire, ceux-ci plus abondants dans les zones battues. La fixation de ces éléments semble correspondre d'abord à un dépôt au niveau des Algues vivantes puis à un remplissage postérieur lorsque ces organismes sont morts.

Le choix d'un nombre important d'espèces provenant des régions les plus variées nous a permis d'étudier avec précision la nature et l'état cristallin de l'incrustation des Algues calcaires. Par examen roentgénographique, nous avons distingué deux formes de carbonate de calcium, aragonite et solution solide de type calcite, caractérisée par la présence de magnésium aux nœuds du réseau cristallin. La première se rencontre essentiellement dans les *Squamariacées* (*Peyssonnelia, Cruoriella*), *Rissoellacées* (*Rissoella verruculosa*) mais aussi chez les *Chlorophycées* (*Halimeda tuna, Acetabularia mediterranea, Penicillus capitatus*) et les Phéophycées (*Padina pavonia*). La solution solide caractérise avant tout les Corallinacées, mais elle se forme également chez *Ceramium ciliatum* et parfois dans les Cladophoracées. Dans les Algues d'eau douce les concrétions sont exclusivement formées de calcite pure ; on retrouve une solution solide dans celles qui vivent dans les eaux saumâtres.

L'introduction du magnésium dans le réseau de la calcite, chez les Corallinacées a pour effet de faire varier les

paramètres qui décroissent lorsque la concentration en magnésium augmente; nous avons évalué celle-ci d'après le déplacement de l'équidistance d_0 des plans de clivage.

L'étude détaillée de diverses Corallinées a révélé des fluctuations de la teneur en magnésium dans les diverses parties du thalle; celle-ci minimale dans le thalle horizontal, croît dans le thalle vertical et diminue dans les axes secondaires, plus encore dans les articles terminaux. Au cours de la croissance de la plante, cette teneur s'élève, elle diminue après sa mort. Ces résultats se retrouvent chez *Lithophyllum tortuosum* : le magnésium est plus abondant dans la partie superficielle du trottoir que dans la partie interne.

L'examen de diverses espèces d'un même genre vivant dans une même région, montre que le pourcentage en magnésium est souvent du même ordre de grandeur, qu'il s'agisse de Corallinées ou de Mélobésiées. Pour une même espèce, cette teneur croît avec la température de l'eau de mer et la salinité; d'autre part, lorsqu'on considère des espèces différentes, on constate que dans les mers chaudes se développent les végétaux contenant le plus de magnésium, alors que dans les mers froides vivent ceux qui en renferment le moins. Certains résultats aberrants s'expliquent par le jeu des facteurs locaux qui parfois modifient l'action des facteurs zonaux.

L'analyse spectrographique de quelques Corallinacées a permis de confirmer l'absorption par ces Algues d'éléments présents dans l'eau de mer tels que le sodium, potassium, strontium, argent, cuivre, bore, silicium et titane ; ceux-ci souvent à l'état de traces, jouent parfois un rôle important en agriculture, tels ceux de *Lithothamnium calcareum*, constituant du maërl. En outre, les Algues à aragonite contiennent, elles aussi, du magnésium qui n'est pas décelable par examen aux rayons X.

Le milieu marin influence donc la composition minérale des Algues calcaires, mais celle-ci dépend avant tout de facteurs endogènes qui, par ailleurs, déterminent la variété

allotropique du carbonate de calcium, la composition du milieu cellulaire jouant un rôle prépondérant.

Cette étude présente l'intérêt d'établir des relations entre la constitution chimique des organismes et la position systématique des végétaux. Si, en règle générale, les données fournies par l'analyse de ses constituants ne peuvent suffire à déterminer une espèce, l'examen des concrétions minérales peut être utilisé à compléter sa définition.

L'emploi de la méthode roentgénographique, qui permet de faire apparaître l'existence de constituants que l'analyse microscopique est impropre à révéler, de préciser la nature chimique, voire même la structure de certains composés apparaît comme un auxiliaire précieux en phytochimie.

BIBLIOGRAPHIE

Techniques expérimentales

1. Binder (O.). — L'identification des composés chimiques par les méthodes de diffraction de rayons X. — « *La Technique des industries chimiques* », 1939, N° hors sér., 15 p., 32 fig.
2. Dubois (P.). — Les cristaux mixtes et leur structure, Paris, Hermann, 1938, Actual. scient. et industr., n° 627.
3. Evans (R.-C.). — Chimie et structure cristalline, Paris, Dunod, 1954, 1 vol.
4. Gay (R.). — Cours de Cristallographie. — II Cristallographie physico-chimique. Paris, Gauthier-Villars, 1959.
5. Guinier (A.). — Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction des poudres cristallines très intenses avec un rayonnement monochromatique. — *C. R. Ac. Sc.*, 1937, t. 204, p. 1115-1116, 1 fig.
6. Guinier (A.). — Théorie et Technique de la Radiocristallographie, 2e éd., Paris, Dunod, 1956, 1 vol.
7. Hanawalt (J.-D.), Rinn (H.-W.) and Frevel (L.-K.). — Chemical analysis by X Ray Diffraction. Classification and use of X Ray Diffraction Patterns. — *Industr. Eng. Chem., Anal. ed.*, 1938, vol. 10, p. 457-512, 6 fig., 12 tabl.
8. Mauguin (C.). — La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X. Paris, Soc. « Journal de physique », 1924, 1 vol.
9. Michel (P.). — La Spectroscopie d'émission et ses applications. Paris, A. Colin, 1953, 1 vol.
10. Nahmias (M.-E.). —Analyse des matières cristallisées au moyen des rayons X. Paris, Hermann, 1936. Actual. scient. et ind., n° 332.
11. Walter-Lévy (L.). — Carbonates basiques de Magnésium. — Thèse Sc. Paris, 1936. 112 p., 7 fig., 41 tabl., 3 pl. h.t.

Sels organiques de calcium

Oxalate de Calcium

12. Amar (M.). — Sur le rôle de l'oxalate de calcium dans la nutrition des végétaux. Thèse, Paris, 1904. *Ann. Sc. Nat.*, t. XIX, 18, p. 195-291, 31 fig.
13. André (G.). — Chimie agricole — I Chimie végétale. Paris, Baillière, 1909.
14. Aumeras (M.). — Sur l'état d'hydratation de l'oxalate de calcium. — *C. R. Ac. Sc.*, 1925, t. 181, p. 214-215.
15. Bannister (F.-A.) and Hey (M.-H.). — Report on some crystalline components of the Weddell Sea deposits. — *Discovery Reports*, 1936, 13, p. 60-66.
16. Barbezat (S.), Jacquot (A.) et Salmon (J.). — Contribution des rayons X à l'étude des constituants cristallisés des végétaux. — *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 1956, 79, n° 1-2 (rés. communic.).
17. Belzung (E.). — Anatomie et Physiologie végétales, Paris, Alcan, 1900, 1 vol.
18. Bentham (G.) and Hooker (D.). — Genera plantarum, vol. 2, Londres, 1876.

19. Berthelot (M.) et André (G.). — Sur la formation de l'acide oxalique dans la végétation. Etude de *Rumex acetosa* (oseille). — *C. R. Ac. Sc.*, 1886, t. 102, p. 995-1001. — Plantes diverses, ibid., p. 1043-1049.

20. Bertrand (G.) et Silberstein (L.). — Relation entre les espèces végétales et leur teneur en manganèse. — *C. R. Ac. Sc.*, 1958, t. 246, p. 337-339.

21. Berzelius (J.). — Rapport annuel sur les progrès de la chimie, présenté le 13 mars 1842 à l'Acad. roy. des Sc. de Stockholm (trad. du suédois), 3e ann., Paris, 1843, p. 131.

— Traité de chimie minérale, végétale et animale, t. III, 2e éd. fr. Paris, 1847.

22. Bohn (P.-R.). — Sur la présence des cristaux d'oxalate de calcium à la surface de certaines Caryophyllacées. — *C. R. Ac. Sc.*, 1925, t. 181, p. 135-137, 2 fig.

23. Bonnier (G.) et Leclerc du Sablon (M.). — Cours de botanique, Paris, Libr. gén. de l'Enseignt, 1926-1933, 2 vol.

24. Borodine (A.). — Sur le dépôt diffus d'oxalate de chaux dans les feuilles. — *Trav. Soc. des natur. de St Petersbourg*, 1892 (en russe) analysé dans *Rev. gén. Bot.*, 1895, t. VII, p. 238-239.

25. Braconnot (H.). — Examen des acides végétaux qui saturent la potasse et la chaux dans les plantes. 1er Mémoire. — *Ann. Chim.*, 1808, t. 65 (1), p. 277-308.

26. Braconnot (H.). — De la présence d'oxalate de chaux dans le règne minéral; existence du même sel en quantité énorme dans les plantes de la famille des lichens, et moyens avantageux d'en extraire l'acide oxalique. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1825, t. XXVIII (2), p. 318-322.

27. de Candolle (A.-P.). — Organographie végétale ou description raisonnée des organes des plantes. Paris, Déterville, 1827, 2 vol.

28. Chodat (R.). — Principes de Botanique. Paris, Baillière, 1920, 1 vol.

29. Collin (E.). — Guide pratique pour la détermination des poudres officinales, Paris, Doin, 1893, 1 vol.

30. Duchartre (P.-E.-S.). — Eléments de botanique, 2e éd., Paris, Baillière, 1877, 1 vol.

31. Fourcroy (A.-F.) et Vauquelin (N.-L.). — Mémoire. — Sur l'existence de l'oxalate calcaire dans les végétaux, et sur l'état où se trouve la chaux dans les plantes. — *Ann. Mus. Hist. Nat.*, 1809, t. XIII, p. 1-6.

32. Frey (A.). — Les formes cristallines de l'oxalate de calcium dans la plante et les causes qui déterminent ces formes. — *C. R. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève*, 1923, vol. XL, n° 1, p. 8-12.

33. Frey (A.). — Kalziumoxalat Monohydrat und Trihydrat in der Pflanze. — *Vierteljahrschr. Natural. Gesell. Zurich*, 1925, LXX, p. 1-65.

34. Frey (A.). — Kalziumoxalat Monohydrat und Trihydrat. — *Linsbauers Handb. d. Pflanzenanat.* Bd. III, Ia, Berlin, 1929.

35. Frey-Wyssling (A.). — Die Stoffausscheidungen der höheren Pflanzen. Bd. 32 d. Monogr. a. d. Gesgeb. d. Physiologie der Pflanzen und der Tiere, Berlin, 1935.

36. Grignard (V.). — Traité de chimie organique, Paris, Masson et Cie, 1945, t. XI.

37. Guilliermond (A.), Mangenot (G.) et Plantefol (L.). — Traité de cytologie végétale, Paris, Le François, 1933, 1 vol.

38. Hammarsten (G.). — On calcium oxalate and its solubility in the presence of inorganic salts with special reference to the occurence of oxaluria. — *C. R. Trav. Lab. Carlsberg,* 1928, vol. XVII, n° 11, p. 1-85, 11 fig.
39. Hammarsten (G.). — Eine experimentelle Studie über Calciumoxalat als Steinbildner in der Harnwegen, Lund, Sweden, C.W.K., Gleerup, 1937.
40. Holzner (G.). — Uber die Krystalle in den Pflanzenzellen. *Flora,* 1864, n° 18, p. 273-283; n° 19, p. 289-304; n° 35, p. 556-558.
41. Hutchinson (J.). — The families of flowering plants. London, 1959, Vol. 1, Dicotyledons.
42. Jakob (W.-F.) et Luczak (E.). — *Roczniki Chemji* (Pologne), 1929, 9, p. 41-48.
43. Jurine (A.). — Recherches sur l'organisation des feuilles. — *Journ. de Phys. de Chimie et d'Hist. Nat.,* 1802, t. LVI, p. 169-200, 10 pl.
44. Kohl (F.-G.). — Anatomisch— physiologische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure in der Pflanze. Marburg, 1889, 1 vol.
45. Kohlschütter (V.) u. Marti (J.). — Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. — I. Uber Bildungsformen des Calciumoxalats. — *Helv. Chim. Acta.,* 1930, vol. XIII, p. 929-978, 7 fig., 4 pl.
46. Kreusch (W.). — Uber Entwicklungsgeschichte und Vorkommen des Kalziumoxalats in Solanaceen. — *Beihefte zum Bot. Centralbl.,* 1933, Bd. L, 1 Abt., p. 410-430, 5 fig., 1 pl.
47. Lecomte (J.), Pobeguin (T.) et Wyart (J.). — Sur les sels de calcium de l'acide oxalique (Courbes de déshydratation. Etude aux rayons X et aux rayons infrarouges). *C. R. Ac. Sc.,* 1943, t. 216, p. 808-810.
48. Leeuwenhoek (A.-A.). — Epistolae physiologicae Delphis, 1719, p. 423.
— Arcanae Naturae Detecta — Lugduni Batavorum, 1722, p. 227.
49. Link (H.-F.). — Grundlehren der Anatomie und Physiologie der Pflanzen. Göttingen, 1807, 1 vol.
50. Lubenau (G.). — Die Kalziumoxalate Kristalle der Solanaceen. Was bedingt das Auftreten der einzelnen Kristallformen. — *Beihefte z. Bot. Centralbl.,* 1935 Bd LIII, Abt. A, p. 439-499, 2 pl.
51. Malpighi (M.). — Opera omnia... — Lugduni Batavorum, 1685, t. I, p. 52.
52. Meyen (F.-J.-F.). — Anatomisch-physiologische Untersuchungen über den Inhalt der Pflanzenzelle. — Berlin, 1828.
53. Molliard (M.). — Nutrition de la plante, Paris, 1921, 4 vol.
54. Monier (E.). — Note sur l'oxalate de chaux cristallisé. — *C. R. Ac. Sc.,* 1866, t. 63, p. 1013-1014.
55. Müller (H.-R.). — Uber die Entstehung von Kalkoxalat Krystallen in pflanzlichen Zellmembranen. — Inaugural Dissertation. Leipzig, 1890.
56. Palache (C.), Berman (H.) and Frondel (C.). — The system of Mineralogy of J.D. Dana and E.S. Dana 7 th. ed, New-York, 1951, vol. 2.
57. Payen (A.). — Mémoire sur les développements des végétaux. 5° mém.: Concrétions et incrustations minérales. — *Mém. présentés par divers savants à l'Acad. roy. des Sc... Sc. math. et phys.,* 1846, t. IX, p. 77-126, pl. 2 à 7 (brochées avec le t. 8, p. 208).
58. Philipsborn (H. v.). — Uber Calciumoxalat in Pflanzenzellen. — *Protoplasma, Oesterr.,* 1952, 41, n° 4, p. 415-424, 6 fig.
59. Pobeguin (Th.). — Les oxalates de calcium chez quelques Angiospermes. Etude physico-chimique. Formation. Destin. — *Ann. Sc. Nat. Bot.,* 1943, II° série, t. 4, p. 1-96, 92 fig. (Biblio. dét.).

60. Pobeguin (Th.). — Détection au moyen des rayons infrarouges, des groupements OH et H_2O dans quelques hydrocarbonates et oxalates. — *C. R. Ac. Sc.*, 1959, t. 248, p. 3585-3587.
61. Prien (E.-L.) and Frondel (Cl.). — Studies in urolithiasis. — I. The composition of urinary calculi. — *Journ. of Urology*, 1947, vol. 57, n° 6, p. 949-991, 22 fig.
62. Rafn (C.-G.). —Entwurf einer Pflanzenphysiologie... Kopenhagen u. Leipzig, 1798.
63. Raspail (F.-V.). — Existence dans les végétaux de cristaux d'oxalate de chaux. — Acad. Sc. Séance du 25 juin 1827. — *Bull. Sc. Nat. et Geol.*, 1827, t. XI, n° 224, p. 376-377.
64. Raspail (F.-V.). — Expériences de chimie microscopique, ayant pour but de démontrer l'analogie qui existe entre la disposition qu'affecte la silice dans les Spongilles et dans certaines éponges et celle qu'affecte l'oxalate de chaux dans les végétaux, accompagnées de l'anatomie microscopique des Spongilles. — *Mém. Soc. Hist. Nat. Paris*, t. IV, 1828, p. 204-237, 2 pl. h. texte.
— Nouvelles observations sur les cristaux calcaires qu'on trouve dans les tissus des végétaux vivants. — ibid., p. 413-422.
65. Richard (A.). — Nouveaux éléments de botanique et de physiologie végétale, Paris, Béchet j., 1846, 1 vol.
66. Robert (Th.). — Recherches sur le rôle physiologique du calcium chez les végétaux. — Thèse Sc., Paris, 1915, 166 p., 5 pl.
67. Sandell (E.-B.) and Kolthoff (J.-M.). — Studies in coprecipitation. — III The water content of Calcium Oxalate Monohydrate. — *Journ. of Phys. Chem.*, 1933, vol. 37, n° 2, p. 153-170.
68. Sanio (C.). — Uber die in der Rinde dicotyler Holzgewächse vorkommenden Krystallinischen Niederschläge und deren anatomische Verbreitung. — *Monatsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, 1857, p. 252-273, 1 tabl., 1 pl. h. texte.
69. Scheele (C.-W.). — Uber eine besondere Erde in der Rhabarbar und ihre Beschaffenheit. *Chemische Annalen von Dr. Lorenz Crell*, 1785, Bd I, p. 19-21.
70. Schimper (A.-F.-W.). — Uber Kalkoxalatbildung in den Laubblättern. — *Bot. Zeit.*, 1888, t. XLVI, p. 65-69, 80-89, 96-107, 112-123, 128-139, 144-153.
71. Schimper (A.-F.-W.). — Zur Frage der Assimilation der Mineralsalze durch die grüne Pflanze. — *Flora*, 1890, Bd 73, p. 207-261.
72. Schmid (E.-E.). — Uber die oxalsaure Kalkerde. — *Ann. der Chemie u. Pharm.*, 1856, 97 Bd, 2 Hft, p. 225-241.
73. Schmidt (C.). — Uber das Vorkommen des Oxalsauren Kalks in den einfachsten Zellenpflanzen und dem Secret der Schleimhaüte. — *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1847, Bd LXI, 3 Hft, p. 288-306.
— Eigenthümliche Krystallisationsphänomene des Kalkoxalats, ibid., p. 307-310.
74. Souchay (A.) u. Lenssen (E.). — Uber die Oxalate der Alkalien und der alkalischen Erden. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1856, Bd 100, 3 Hft, p. 308-325.
75. Van Tieghem (P.). — Traité de Botanique, Paris, F. Savy, 1891, 2
76. Vesque (J.). — Observations sur les cristaux d'oxalate de chaux contenus dans les plantes et sur leur reproduction artificielle. — Note historique. — *Ann. Sc. Nat.*, 5e Sie, *Bot.*, 1874, t. XIX, p. 300-313.
77. Walter-Lévy (L.) et Laniepce (J.). — Sur la formation des hydrates de l'oxalate de calcium. — *C. R. Ac. Sc.*, 1962, t. 254.
— Sur le degré d'hydratation des oxalates de calcium, et l'influence du

chlorure ferrique sur la formation de ces composés. — *C. R. A. Sc.*, 1962, t. 254.
78. Walter-Levy (L.) et Strauss (R.). —Contribution à l'étude des concrétions minérales chez les végétaux. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, t. 239, p. 897-899.
79. Walter-Levy (L.) et Strauss (R.). — Les sels de calcium chez les végétaux. — *Actes du Congrès de Caen — 74e Session de l'A.F.A.S.*, 1955, p. 165-166.
80. Walter-Levy (L.) et Strauss (R.). — Sur la répartition des hydrates de l'oxalate de calcium chez les végétaux. — *C. R. Ac. Sc.*, 1962, t. 254.
81. Wurtz (A.). — Dictionnaire de chimie pure et appliquée (avec un supplément). Paris, Hachette, 1874, 7 vol.

Tartrate de Calcium

82. Chattaway (F.-D.). — The crystallization of calcium tartrate. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, vol. 38, n° 2, p. 2519-2522, 6 fig.
83. Esau (K.). — Plant anatomy, Wiley and Sons, New York, 1953.
84. Evans (R.-C.). — A note on the cell dimensions and space group of calcium tartrate. — *Zeitschr. Kristall.*, 1935, Bd 92 A, p. 154-155.
85. Franzen (H.) et Helwert (F.). — The chemical constituents of green plants, XXVI, Tartaric acid. — *Biochem. Zeitschr.*, 1923, 136, p. 291-305.
86. Groth (P.). — Chemische Krystallographie. — Leipzig, 1906-1919, 5 vol.
87. Paul-München (T.). — Physikalische Chemie der Lebensmittel. — II. Die Entsaüerung des Weines mit kohlensaurem Kalk (Chaptalisieren). — Ein Beitrag zur Kenntnis der Weinsäure und ihrer Salze. — *Zeitschr. fur Elektroch.*, 1915, t. 21, p. 542-558, 6 fig.
88. Pobeguin (T.). — Tartrates neutres de calcium dérivés de l'acide tartrique droit. — *Bull. Soc. fr. min.*, 1949, t. 72, I, p. 189-225, 20 fig.; II, p. 226-240, 3 fig.
89. Stafford (H.-A.). — Distribution of tartaric acid in the leaves of certain Angiosperms. — *Amer. J. Bot.*, 1959, 46, n° 5, p. 347-352, 3 tabl.

Sulfate de Calcium

90. Bischoff (G.-W.). — Die kryptogamischen Gewächse mit besonderer Berücksichtigung der Flora Deutschlands und der Schweiz, Nürnberg, 1828, 2 vol.
91. Bischoff (G.-W.). — Bemerkungen zur Entwickelungsgeschichte der Equiseten. — *Bot. Zeitung*, 1853, p. 97-109.
92. Bonnier (G.). — Flore complète illustrée en couleurs de France, Suisse et Belgique. Paris, Orlhac, 1934, t. XII.
93. Boquel (G.). — Les Prêles et la coagulation du sang. — Thèse Pharm. Toulouse, 1945, 172 p., 8 fig.
94. Braconnot (H.). — Recherches chimiques sur la nature des Prêles. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1828, t. XXXIX, p. 5-24.
95. Coste (H.). — Flore descriptive et illustrée de la France, de la Corse et des contrées limitrophes. — Paris, Libr. Sc. et Arts, 1937, 3 vol.
96. Deblock (L.-J.). — Contribution à l'étude des Equisétacées (Systématique, Morphologie, Anatomie, Pharmacologie). Thèse Pharm., Lille, 1923, 168 p., 37 fig.
97. Diebold (K.). — Chemische Untersuchung des *Equisetum hyemale* (Linn.) — *Repertorium für die Pharmacie (herausgegeben von Dr Buchner)*, Nürnberg, 1828, Bd 28, p. 366-376.

— Nachtrag zur chemischen Untersuchung des *Equisetum hyemale,* ibid., Bd 29, p. 198-200.
98. Dorvault (F.). — La nouvelle officine. — Répertoire général de pharmacie pratique, Paris, Vigot, 1955, 2 vol.
99. Duval-Jouve (J.). — Histoire naturelle des *Equisetum* de France. Mémoire présenté à l'Acad. des Sc., 1864, 296 p., 10 pl., 33 fig.
100. Fiori (A.). — Flora italica cryptogama. V. Pteridophyta. Firenze, 1943.
101. Lawalree (A.). — Flore générale de Belgique. — Ptéridophytes, Bruxelles, 1950.
102. Mariani (G.). — Studi chimico-agrari sugli equiseti. (*Studi e ricerche istitute nel R. Lab. di chim. agrari di Pisa,* 1888, fasc. 7, p. 69-75. Nach einem Resume in *Le Staz. sperim. agrar. ital.* vol. XIV, p. 355, in Just's *Bot. Jahresbericht...,* 1888, Ref. 186, p. 58.
103. Quick (A.-J.) and Stefanini (M.). — The chemical state of the calcium reacting in the coagulation of blood. — *Journ. gen. Physiol.,* 1948, vol. 32, p. 191-202, 5 tabl.
104. Sosa (A.). — Sur la présence de corps nouveaux dans les spores d'*Equisetum maximum* Lamk. et considérations sur les constituants chimiques des Prêles. — *Ann. Sc. Nat. Bot.,* 1949, t. X, p. 201-219, 1 fig. (Bibliographie détaillée.)
105. Tournefort (J.-P. de). — Histoire des plantés des environs de Paris. 2e édit., Paris, 1725, 1 vol.
106. Tunmann (O.). — Bemerkungen über einige Kryptogamendrogen. II. Herba Equiseti. — *Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.,* 1910, t. 48, p. 661-663, 1 fig.
107. Vaucher (J.-P.-E.). — Monographie des Prêles. — Genève, JJ. Paschoud, 1822, 1 vol.
108. Witting (E.). — Beiträge zur Pflanzen-chemie. — *Journ. Prakt. Chem.,* 1856, t. 69, p. 149-186.

Le carbonate de calcium chez les Algues calcaires

Le milieu marin.

109. Berthois (L.). — Contribution à l'étude des sédiments de la Méditerranée occidentale. — *Ann. Inst. Océan.,* 1939, t. XX, p. 1-50.
110. Carozzi (A.). — Pétrographie des roches sédimentaires. — Lausanne, 1953, 1 vol.
111. Cayeux (L.). — Les roches sédimentaires de France. — Roches carbonatées. Paris, 1935, 1 vol.
112. Centro Meteorologico de Baleares. — *Boletin mensual, Palma,* 1952, X, 116.
113. Chevalier (A.). — Etude bathylithologique des côtes de la Méditerranée d'Antibes à Menton. — *Ann. Inst. Océan.,* 1917, t. VII, fasc. 1, p. 1-35, 3 fig., 1 carte h. texte.
114. Guilcher (A.). — Essai sur la zonation et la distribution des formes littorales de dissolution du calcaire. — *Ann. Géo.,* 1953, n° 331, p. 161-170, 5 fig., 5 pl. h. texte.
115. Guilcher (A.). — Morphologie littorale du calcaire en Méditerranée occidentale. — *Bull. A.G.F.,* 1954, n° 241-242, p. 50-58, 3 fig.
116. Guilcher (A.). — Morphologie littorale et sous-marine. — Coll. Orbis, Paris, PUF, 1954, 1 vol.
117. Haanstra (U.). — Geologie von Ost-Ibiza (Balearen). Thèse, 1935, 62 p., 1 fig., 6 pl.

118. Hermite (H.). — Etudes géologiques sur les Iles Baléares. I Majorque et Minorque, Paris, Savy, 1879, 1 vol.
119. Instituto Español de Oceanografia. — *Notas y Resumenes*, 1940-43, 11, 116.
120. Lapadu-Hargues (P.). — Précis de Minéralogie, Paris, Masson, 1954, 1 vol.
121. Lisitzin (E.). — Les variations du niveau de la mer à Monaco. Comparaison avec quelques autres stations marégraphiques de la côte française et italienne. — *Bull. Inst. Océan.*, 1954, n° 1040, 24 p., 3 fig.
122. Lombard (A.). — Géologie sédimentaire. Les séries marines, Liège, Masson et Cie ed., 1956, 1 vol.
123. Nolan (H.). — Sur les terrains triasique et jurassique des îles Baléares. — *C. R. Ac. Sc.*, 1893, t. 117, p. 821-823.
124. Nolan (H.). — Sur le Jurassique et le Crétacé des îles Baléares. — *C. R. Ac. Sc.*, 1895, t. 120, p. 1360-1363.
125. Romanovsky (V.), Francis-Bœuf (C.), Bourcart (J.). — La Mer, Paris, Larousse, 1953, 1 vol.
126. Rouch (J.). — Traité d'Océanographie physique. — Paris, Payot, 1943-48, 3 vol.
127. Rouch (J.). — Température et salinité de la mer sur les côtes de France et d'Afrique du Nord. — *Bull. Inst. Océan.*, 1946, n° 904, 8 p.
128. Rouch (J.). — Les découvertes océanographiques modernes. Sondages; l'eau de mer; les mouvements de la mer. — Paris, Payot, 1959, 1 vol.
129. Spiker (E.-T.-N.). — Geologie von West— Ibiza (Balearen). — Thèse, 1935, 65 p., 5 fig., 7 pl.
130. Sverdrup (H.-V.), Johnson (M.-W.) and Fleming (R.-H.). — The Oceans. Their physics, chemistry and general biology. — New York, 1954, 1 vol.
131. Vernet (J.). — Quarante ans d'observations météorologiques à Monaco. — *Bull. Inst. Océan.*, 1952, n° 1003, 27 p., 3 pl. h. texte.

Les Algues calcaires: Botanique, Biogéographie.

132. Blanc (J.-J.) et Molinier (R.). — Les formations organogènes construites superficielles en Méditerranée occidentale. — *Bull. Inst. Océan.*, 1955, n° 1067, p. 1-26, 4 fig., 1 pl. h. texte.
133. Bornet (E.) et Flahault (C.). — Liste des Algues maritimes récoltées à Antibes. — *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 1883, t. 30, Sess. extr. mai 1883, p. CCIV-CCXV.
134. Dangeard (P.). — Traité d'Algologie. Introduction à la biologie et à la systématique des Algues. Paris, Lechevalier, 1933, 1 vol.
135. Decaisne (J.). — Mémoire sur les Corallines ou Polypiers calcifères. — *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1842, 2, XVIII, p. 96-128.
136. Delamare-Deboutteville (C.) et Bougis (P.). — Recherches sur le trottoir d'Algues calcaires, effectuées à Banyuls pendant le stage d'été 1950. — *Vie et Milieu, Bull. Lab. Arago*, 1951, t. 2, fasc. 2, p. 161-181, 7 fig., 2 pl. h. texte.
137. Feldmann (J.). — Recherches sur la végétation marine de la Méditerranée. La côte des Albères. — *Rev. Algol.*, 1938, t. X, fasc. 1-4, p. 1-339, 26 fig., 20 pl. h. texte (Bibliographie dét.).
138. Fischer-Piette (E.). — Répartition des principales espèces fixées sur les rochers battus des côtes et des îles de la Manche, de Lannion à Fécamp. — *Ann. Inst. Océan.*, n. sér., 1932, 12, p, 107-213, 17 cartes dans le texte.
139. Forel (F.-A.). — Le Léman, Monographie limnologique, t. III, Lausanne, 1892-1901.

140. Frecaut (R.) et Strauss (R.). — La zone littorale du golfe de Gênes. — *Bull. Géo. Aix-Marseille,* 1959, t. LXIX, N. sér., n° 4, p. 37-52, 3 fig., 2 pl. h. texte.
141. Fritsch (F.-E.). — The structure and reproduction of the Algae. Cambridge, Univ. Press, 1952, 2 vol.
142. Geitler (L.). — Schizophyzeen. Encyclopedia of Plant Anatomy, Berlin, Gebrüder Borntraeger, 1960.
143. Hamel (G.) et Lemoine (Mme P.). — Corallinacées de France et d'Afrique du Nord. — *Arch. Mus. Nat. Hist. Nat.,* 1953, 7e Ser., t. I, p. 16-136, 83 fig., 23 pl. h. texte (Bibliographie dét.).
144. Huve (H.). — Sur l'individualité générique du *Tenarea undulosa* Bory, 1832 et du *Tenarea tortuosa* (Esper) Lemoine, 1911. — *Bull. Soc. Bot. Fr.,* 1957, t. 104, n° 3-4, p.132-140, 5 fig.
145. Huve (P.). — Etude expérimentale de la réinstallation d'un « trottoir à *Tenarea* » en Méditerranée occidentale. — *C. R. Ac. Sc.,* 1954, t. 239, p. 323-325.
146. Huve (P.). — Sur la réinstallation d'un « *trottoir à Tenarea* » en Méditerranée occidentale. — *C. R. Ac. Sc.,* 1956, t. 243, p. 2157-2158.
147. Kylin (H.). — Die Gattungen der Rhodophyceen. — Förlag. Lund., C.W.K. Gleerups, 1956, 1 vol.
148. Lami (R.). — Sur l'hétérogénéité de quelques caractères physiques des cuvettes littorales. — *C. R. Ac. Sc.,* 1934, t. 198, p. 1528-1529.
149. Lami (R.). — Sur l'alcalinisation spécifique et la répartition des Algues dans les cuvettes littorales. *C. R. Ac Sc.,* 1934, t. 199, p. 615-617.
150. Lemoine (Mme P.). — Répartition et mode de vie du maërl (*Lithothamnium calcareum*) aux environs de Concarneau (Finistère). — *Ann. Inst. Océan.,* 1910, t. I, fasc. 3, 28 p., 9 fig., 1 pl. h. texte.
151. Lemoine (Mme P.). — Structure anatomique des Mélobésiées. Application à la classification. — *Ann. Inst. Océan.,* 1911, t. II, fasc. 2, p. 1-213, 105 fig., 5 pl. h. texte (Bibliographie dét.).
152. Lemoine (Mme P.). — Les algues calcaires de la zone néritique. — *Mém. Soc. Biogéogr.,* 1940, vol. hors série, VII, p. 75-138. (Bibliographie dét.).
153. Lemoine (Mme P.). — Une Squamariacée frutescente: *Peyssonnelia frutescens* nov. sp. — *Rev. Algol.,* 1960, n° 3, p. 173-179, 2 pl. h. texte.
154. Le Roux (M.). — Recherches biologiques sur le lac d'Annecy. — *Ann. Biol. lac.,* 1907, t. II, p. 1-168, 14 fig., 6 pl. h. texte.
155. Magne (F.). — Résultats scientifiques des campagnes de la Calypso. III. Etude sur l'ilot du Grand Congloué (Archipel de Riou, près de Marseille). — 3. La végétation marine. — *Ann. Inst. Océan.,* 1956, t. XXXIII, p. 163-184, 5 fig.
156. Molinier (R.). — Première contribution à l'étude des peuplements marins superficiels des Iles Pithyuses (Baléares). — *Vie et Milieu, Bull. Lab. Arago,* 1954, t. V, fasc. 2, p. 226-242, 6 fig.
157. Molinier (R.) et Picard (J.). — Recherches analytiques sur les peuplements littoraux méditerranéens se développant sur substrat solide. — *Rec. Trav. Stat. Mar. Endoume,* 1953, fasc. 9, n° 4, p. 1-18.
158. Molinier (R.) et Picard (J.). — Nouvelles recherches bionomiques sur les côtes méditerranéennes françaises. — *Rec. Trav. Stat. mar. Endoume,* 1954, fasc. 13, p. 9-24, 3 pl. h. texte.
159. Ollivier (G.). — Etude de la flore marine de la Côte d'Azur. — *Ann. Inst. Océan.,* 1929, t. VII, fasc. 3, p. 53-173.
160. Peres (J.-M.) et Picard (J.). — Les corniches calcaires d'origine biologique en Méditerranée Occidentale. — *Rec. Trav. Stat. mar. Endoume,* 1952, fasc. 4, p. 1-34, 10 fig. 1 pl. h. texte.

161. Philippi (Ph.). — Beweis, dass die Nulliporen Pflanzen sind. — *Arch. f. Naturgesch. her. von Dr Wiegmann,* 1837, Jahrb 3, Bd 1, p. 387-393, 9 pl.
162. Pireyre (N.). — Etude des cellules à pseudo-cystolithes de *Peyssonnelia rubra. Vie et milieu,* 1956, 7, n° 1, p. 19-25, 2 fig.
163. Preda (A.). — Flora italica cryptogama. II. Algae, vol. 1, fasc. 1, 1909.
164. Rodriguez y Femenias (J.-J.). — Algas de las Baleares. — *Anales del Soc. Española Hist. Nat.,* 1889, t. 18, p. 199-274.
165. Rosanoff (S.). — Recherches anatomiques sur les Mélobésiées. — *Mém. Soc. imp: Sc. nat. math. Cherbourg,* 1866, 2, II, XII, 112 p., 7 pl.
166. Vacelet (E.). — Etude physico-chimique des flaques supra-littorales à salinité variable. Relation avec les peuplements. — *Rec. Trav. Stat. mar. Endoume,* 1959, n° 17, p. 5-89, 14 dpl. h. texte.
167. Walter-Levy (L.), Frecaut (R.) et Strauss (R.). — Contribution à l'étude de la zone littorale des Iles Baléares. Biologie et Chimie des Algues calcaires. Formes du relief côtier qui leur sont liées. — *Rev. Algol.,* 1956, Nlle Sér., t. II, n° 1 et 2, p. 131 et 1958, t. III, n° 4, p. 202-228, 6 fig., 3 pl. h. texte.

Chimie des Algues calcaires; Précipitation du carbonate de calcium.

168. Atkins (W.-R.-S.). — The Hydrogen Ion concentration of the Cells of some marine Algae. — *Journ. mar. bot. Ass.,* 1922, vol. XII, p. 785-788.
169. Baas-Becking (L.-G.-M.) and Galliher (E.-W.). — Wall structure and mineralization in coralline algae. — *Journ. Phys. Chem.,* 1931, vol. 35, p. 467-479, 7 fig.
170. Bouvier (M.). — Analyse de la Coralline. *Corallina officinalis* de Linneus. — *Ann. Chim.,* 1791, t. 8, p. 308-318.
171. Butschli (O.). — Untersuchungen uber organische Kalkgebilde nebst Bemerkungen über organische Kiesegebilde. — *Abh. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys.,* 1908, Bd. VI, 177 p., 4 pl.
172. Chalon (J.). — Herborisations à Banyuls. — *Bull. Soc. Bot. Belgique,* 1900, XXXIX, fasc. 3, p. 22-36.
173. Chave (K.-E.). — A solid solution between Calcite and Dolomite. — *Journ. Geol.,* 1952, v. 60, n° 2, p. 190-192, 1 fig.
174. Chave (K.-E.). — Aspects of the biogeochemistry of Mg. I Calcareous marine organisms. — *Journ. Geol.,* 1954, v. 62, p. 266-283, 16 fig.
175. Clarke (F.-W.) and Wheeler (W.-C.). — The inorganic constituents of marine invertebrates. — *U. S. Geol. Survey. Prof. Paper,* 1922, 2e éd., n° 124, 62 p.
176. Damour (A.). — Note sur la composition des Millepores et quelques Corallinées. — *C. R. Ac. Sc.,* 1851, t. XXXII, p. 253-255.
177. Detaille (J.-Y.). — Importance du maërl en agriculture. Thèse Vété., Paris, 1960, 61 p., 10 fig., 2 graph.
178. Furuya (K.). — Biochemical studies on calcareous red algae. I. Major inorganic constituents of some calcareous red algae. — *Bot. Mag. Jap.,* 1960, 73, n° 867, p. 355-359, fig., tab.
179. Goldsmith (J.-R.), Graf (D.-L., and Joensuu (O.-I.). — The occurence of magnesian calcites in nature. — *Geochim. a Cosmochim. acta,* 1955, vol. 7, p. 212-230, 7 fig., 5 tabl.
180. Haas (P.), Hill (T.-G.) and Kartens (W.-K.-H.). — The metabolism of calcareous algae. II - The seasonal variation in certain metabolic products of *Corallina squamata* Ellis. — *Ann. Bot.,* 1935, vol. 49, n° CXCV, p. 609-619, 6 fig.

181. Harvey (H.-W.). — Chimie et biologie de l'eau de mer. Paris, P.U.F., 1949, 1 vol.
182. Högbom (A.-G.). — Uber Dolomitbildung und dolomitische Kalkorganismen. — *Neues Jahrb. f. Min.*, 1894, v. 1, p. 262-274.
183. Irving (L.). — The precipitation of Calcium and Magnesium from Sea Water. — *Journ. mar. biol. Ass.*, 1926, XIV, 2, p. 441-446.
184. Javillier (M.). — Les éléments chimiques et le monde vivant. Paris, Flammarion, 1952, 1 vol.
185. Johnston (J.). — The solubility-product constant of calcium and magnesium carbonates. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, vol. XXXVII, p. 2001-2020.
186. Labbe (A.). — La solubilité et la précipitation du carbonate de calcium dans l'eau de mer et ses conséquences biologiques. — *Bull. Inst. Océan.*, 1923, n° 420, 31 p., 3 fig.
187. Labbe (A.). — La notion du pH en océanographie et en biologie marine. — *Ann. Inst. Océan.*, nouv. sér., 1932, t. XII, fasc. V, p. 217-344, 15 fig.
188. Lagrange (R.) et Pobeguin (T.). — Analyse spectrographique qualitative de quelques squelettes calcaires fabriqués par les êtres vivants. Tableau de comparaison. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, t. 237, p. 151-153.
189. Lagrange (R.) et Tchakirian (A.). — Sur la détermination spectrographique de quelques éléments existant en traces dans certaines algues calcaires (*Lithothamnium calcareum*). — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, t. 209, p. 58-59.
190. Lalou (C.). — Sur un mécanisme bactérien possible dans la formation des dépôts de carbonates dépourvus d'organismes. — *C. R. Soc. géol. Fr.*, 1954, n° 14, p. 369-371.
191. Lalou (C.). — Sur la précipitation expérimentale de calcite dans les vases de la baie de Villefranche-sur-Mer. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, t. 238, p. 603-605.
192. Legendre (R.). — La concentration en ions Hydrogène de l'eau de mer. Le pH. — Paris, P.U.F., 1925, 1 vol.
193. Lowenstam (H.-A.). — Factors affecting the Aragonite— Calcite ratios in carbonate secreting marine organisms. — *Journ. Geol.*, 1954, v. 62, n° 3, p. 284-322, 15 fig., 2 tabl.
194. Lucas (G.). — La sédimentation calcaire. Action du carbonate de sodium sur l'eau de mer. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, t. 226, p. 937-939.
195. Lucas (G.). — La sédimentation calcaire. Quelques modalités de l'alcalinisation de l'eau en présence d'ions carboniques. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, t. 226, p. 1023-1025.
196. Magdefrau (K.). — Uber die Ca und Mg Ablagerung bei den Corallinaceen des Golfes von Neapel. — *Flora*, 1933, Bd 128, p. 50-57.
197. Marcelet (H.). — L'arsenic et le manganèse dans quelques végétaux marins. — *Bull. Inst. Océan.*, 1913, n° 258, p. 1-6 et n° 265, p. 1-4.
198. Meigen (W.). — Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspath. — *Centrabl. f. Min.*, 1901, p. 577-578.
199. Meigen (W.). — Beiträge zur Kenntnis des Kohlensaures Kalkes. Habilitet. Schr. Freiburg i. Br., 1902.
200. Murray (J.-W.). — The deposition of calcite and aragonite in caves. — *Journ. Geol.*, 1954, v. 62, n° 5, p. 481-492, 1 fig., 1 pl. h. texte.
201. Oltmanns (C.). — Mophologie und Biologie der Algen, 2 Aufl., Jena, 1922, vol. II.
202. Pascal (P.). — Nouveau traité de Chimie minérale, t. IV, 1958, Paris, Masson.

203. Payen (A.). — Sur le carbonate de chaux préexistant à l'état normal dans les plantes et son dosage. — *C. R. Ac. Sc.*, 1854, t. XXXVIII, p. 241-249.
204. Payen (A.). — Mémoires sur les développements des végétaux. 7e Mém. Composés à bases minérales dans les parois des cellules et les méats intercellulaires; cristaux du *Pandanus*, Corallinées végétales. — *Mém. présentés par divers savants à l'Acad. roy. des Sc.*,... Sc. math. et phys., 1846, t. IX, p. 156-160.
205. Perinet (G.). — Examen par diffraction des rayons X de Calcaire organique. Présence de Magnésium dans le réseau de la Calcite. — *Centre Rech. Scient. industr.*, Marseille, 1953, note n° 348, 9 p.ronéotypées, 2 tabl., 2 pl. h. texte.
206. Perinet (G.) et Michaud (R.). — Le magnésium des squelettes des organismes marins ne se trouve que dans le réseau de leur calcite, l'aragonite restant toujours pure. — *C. R. Ac. Sc.*, 1955, t. 240, p. 633-634.
207. Pia (J.). — Die Kalkbildung durch Pflanzen. Eine Übersicht. — *Beih. z. Bot. Ztrbl.*, 1934, Abt. A (1), 52, p. 1-72, 1 fig., 2 tabl.
208. Pobeguin (T.). — Contribution à l'étude des carbonates de calcium. Précipitation du calcaire par les Végétaux. Comparaison avec le monde animal. — *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 1954, 11e Sér., p. 29-109, 44 fig.
209. Prat (S.) et Glasnerova (E.). — La spécificité des incrustations des Algues marines. — *C. R. Soc. Biol.* — *Soc. Biol. Prague*, 1937, t. CXXIV, p. 1125-1128.
210. Prenant (M.). — Les formes minéralogiques du calcaire chez les êtres vivants et le problème de leur déterminisme. — *Biol. Rev. et Biol. Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, 1927, 2 (4), p. 365-393.
211. Pringsheim (N.). — Über die Entstehung der Kalkincrustationen an Süsswasserpflanzen. — *Jahrb. Wiss. Bot.*, 1888, t. XIX, p. 138-154.
212. Pruvot (G.). — Essai sur les fonds et la faune de la Manche occidentale (côtes de Bretagne) comparés à ceux du Golfe du Lion. — *Arch. Zool. exp. et gen.*, 1897, 3e sér., t. V, p. 511-617, 22 tabl., pl. 21-26, h. texte.
213. Rivière (A.). — L'eau de mer et les sédiments calcaires. — *C. R. Somm. S. G. Fr.*, 1940, fasc. 5, p. 40-42.
214. Rivière (A.). — Sur la réserve alcaline et les carbonates de l'eau de mer. — *C. R. Somm. S. G. Fr.*, 1941, n° 5, p. 19-20.
215. Stolkowski (J.). — Essai sur le déterminisme des formes minéralogiques du calcaire chez les êtres vivants (Calcaires coquilliers). — Thèse Sc. Paris, 1950, 113 p., 33 fig.
216. Walter-Levy (L.) et Strauss (R.). — Etude chimique de quelques Algues calcaires. — *Bull. Lab. Mar. Dinard*, 1956, fasc. 42, p. 77-80.
217. Walter-Levy (L.), Frecaut (R.) et Strauss (R.). — Recherches sur les Algues calcaires. Communication Congrès de Dijon, 75e session de l'A.F.A.S., 1956.
218. Walter-Levy (L.), Frecaut (R.) et Strauss (R.). — Recherches biogéographiques et chimiques sur quelques Algues calcaires dans la zone littorale de la presqu'île d'Antibes. — *Bull. Inst. Océan.*, 1959, n° 1139, p. 1-15, 3 fig., 4 pl. h. texte.
219. Walter-Levy (L.) et Strauss (R.). — Sur la teneur en magnésium de quelques Corallinées. — *C. R. Ac. Sc.*, 1960, t. 250, p. 4055-4057.
220. Walter-Levy (L.) et Strauss (R.). — Recherches sur les constituants minéraux des Algues calcaires, 1960. Colloque international du C.N.R.S. Dinard. — Chimie et Physico-chimie des principes immédiats tirés des Algues, n° 103. Ed. du C.N.R.S., p. 39-50, 5 tabl., 1 pl. h. texte.

TABLE DES FIGURES

PAGES

1. — Principe de la méthode de diffraction par les rayons X en rayonnement monochromatique 22

2. — Chambres de diffraction 22

3. — Etagement des Algues en relation avec les formes littorales à la Pointe Bacon (Presqu'île d'Antibes). 71

4. — Etagement des Algues en relation avec les formes littorales à Bonassola (Golfe de Gênes) 74

5. — Type de confluence de trottoirs à *Lithophyllum tortuosum* (Esp.) Fosl. (Pointe Bacon, Presqu'île d'Antibes) 77

6. — Coupe schématique du trottoir à *Lithophyllum tortuosum* 78

7. — *Corallina mediterranea* Ar.; Plante vivante (Rade de Brest) 99

8. — Variation de la teneur en magnésium dans les diverses parties du thalle de *Corallina mediterranea* Ar. 102

9. — Variation de la teneur en magnésium dans les diverses parties du thalle de *Corallina officinalis* L. 103

10. — *Corallina mediterranea* Ar. Plante morte (Rade de Brest) 104

11. — Variation de la teneur en magnésium de *Corallina officinalis* L. en fonction de la latitude. 112

12. — Variation de la teneur en magnésium de *Corallina officinalis* L. en fonction de la température 113

13. — Variation de la teneur en magnésium de *Corallina officinalis* L. en fonction de la salinité. 114

TABLE DES PLANCHES HORS-TEXTE

I — Diagrammes de diffraction relatifs aux deux hydrates de l'oxalate de calcium : Ca C_2 O_4, H_2O, Ca C_2 O_4, 2 1/4 H_2O.

II — Diagrammes de diffraction relatifs au tartrate de calcium, Ca C_4 H_6 O_4, 4 H_2O et au sulfate de calcium Ca SO_4, 2 H_2O.

III — *Equisetum telmateia* Ehrh.

IV — Trottoir à *Lithophyllum tortuosum* (Esp.) Fosl. — Ceinture de *Corallina mediterranea* Aresch.

V — Trottoir à *Lithophyllum tortuosum.*

VI à X — Structure du trottoir à *Lithophyllum tortuosum.*

XI — *Pseudolithophyllum orbiculatum* (Fosl.) Lem. — *Lithophyllum incrustans* Phil.

XII — *Corallina officinalis* L. — *Corallina mediterranea* Aresch.

XIII — Diagrammes de diffraction relatifs à l'aragonite et à la solution solide (Ca, Mg) CO_3 de type calcite.

XIV — Diagrammes de diffraction relatifs à la solution solide de diverses Corallinées.

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE ET METHODES DE TRAVAIL

CHAPITRE I: Historique 5

CHAPITRE II: Méthodes de travail 17

I. Prélèvement des matériaux 17

II. Techniques expérimentales 20

A) Méthode de diffraction par les rayons X 20

B) Analyse chimique 25

C) Botanique; Pétrographie 26

DEUXIEME PARTIE

LES SELS DE CALCIUM CHEZ LES CORMOPHYTES

CHAPITRE I: Les sels organiques de calcium chez les Spermatophytes . 29

I. Oxalate de calcium 29

A) L'oxalate de calcium dans la cellule végétale et *in vitro*. 30

B) Examen roentgénographique 31

1. Les deux hydrates de l'oxalate de calcium. 32

2. Répartition des oxalates 35

3. L'oxalate de calcium dans la feuille des Solanacées. 40

II. Tartrate de calcium 43

Conclusion 44

CHAPITRE II: Le sulfate de calcium chez les Ptéridophytes 47

I. La plante; le milieu. Classification 47

II. Examen aux rayons X 50

A) Diverses espèces 50

B) Les organes du végétal 54

III. Analyses chimiques 55

IV. Rôle du sulfate de calcium; utilisation thérapeutique des Equisétacées 56

Conclusion 57

TROISIEME PARTIE

LE CARBONATE DE CALCIUM CHEZ LES THALLOPHYTES

PAGES

CHAPITRE I : Etude biogéographique des Algues calcaires en Méditerranée occidentale 62

I. Le milieu littoral et marin 63

II. Etagement des Algues en relation avec les formes littorales. 68

III. Le trottoir à *Lithophyllum tortuosum* 76

CHAPITRE II : Etude cristallographique et chimique des Algues calcaires. 87

I. Les variétés allotropiques de l'incrustation. 90

A) Algues marines 90

B) Algues d'eaux douces 95

II. Etude de la solution solide (Ca, Mg) CO_3 96

A) Algues marines 98

1. Variation de la teneur en magnésium dans le thalle des Corallinées 98

a) Développement d'une Corallinée 98

b) Les diverses parties du thalle d'une plante adulte 99

c) Evolution de la teneur en magnésium après la mort de la plante 103

2. Variation de la teneur en magnésium dans le trottoir à *Lithophyllum tortuosum* 105

3. Variation du rapport du magnésium au calcium dans diverses espèces 107

a) Influence des facteurs spécifiques 111

b) Influence du milieu marin 112

B) Algues d'eaux douces 115

III. Les constituants minéraux des Algues marines 116

IV. Conditions de précipitation de la solution solide (Ca, Mg)CO_3 et de l'aragonite 119

Conclusion 121

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES 122

BIBLIOGRAPHIE 128

TABLE DES FIGURES 139

TABLE DES PLANCHES HORS-TEXTE 140

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

BIOLOGIE DES RHODOPHYCÉES

Vu :	Vu :
Le Président de la Thèse,	*Le Doyen,*
L. Walter Lévy.	N. Lozac'h.

Vu et permis d'imprimer :

Caen, le 7 juillet 1961.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. Daure.

Imprimerie Georges Thomas-Nancy
Dépôt légal I-1962 - N° 577